

UNIVERSITE DE MONTPELLIER

FACULTE DES SCIENCES

T H E S E S

présentées à la Faculté des Sciences de Montpellier
pour obtenir le grade de Docteur-Ingénieur

par

Jean-Marie ARMAND

Licencié ès Sciences

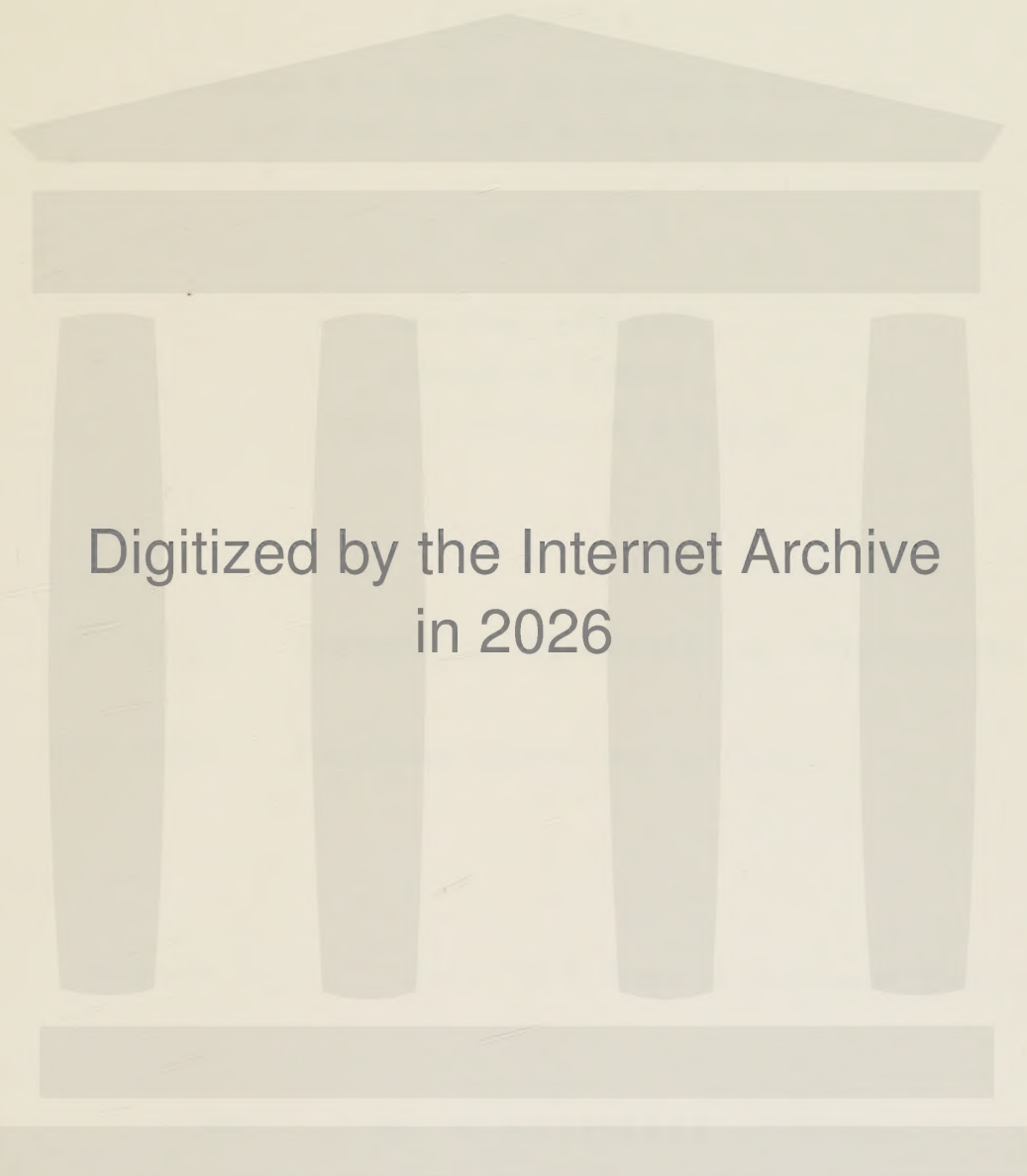
Ingénieur Chimiste E. N. S. C. M.

1^{ère} THESE : SYNTHESE et REACTIVITE des PHOSPHINATES

2^{ème} THESE : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le Juin 1965 devant la Commission d'examen.

Jury : MM. M. MOUSSERON Président
H. CHRISTOL
M. MAURIN } Examineurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555624_0013

FACULTE DES SCIENCES

présentées à la Faculté des Sciences de Montpellier
pour obtenir le grade de Docteur-Ingénieur

Ingénieur Chimiste E. N. S. C. M.

2ème THESE : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le Juin 1965 devant la Commission d'examen.

Jury : MM. M. MOUSSERON Président
H. CHRISTOL } Examineurs
M. MAURIN }



FACULTE DES SCIENCES
DE
MONTPELLIER

L I S T E des P R O F E S S E U R S

DOYEN : B. CHARLES

ASSESSEURS : R. JOUTY - J. FALGUEIRETTES

DOYEN HONORAIRE : P. MATHIAS

PROFESSEURS HONORAIRES : R. JACQUES E. TURRIERE J. GRANIER
 M. CASTERAS J. SOULA
 E. CARRIERE G. DENIZOT

PROFESSEURS TITULAIRES :

M. MOUSSERON	Chimie
L. EMBERGER	Botanique
Ch. BOUHET	Physique
P. MATHIAS	Zoologie et Biologie Générale
J.P. ROIG	Physique
P. CHATELAIN	Minéralogie et Cristallographie
Melle O. TUZET	Zoologie et Biologie Générale
Melle CAUQUIL	Chimie
M.G. COUCHET	Mécanique Supérieure
M.J. SALVINIEN	Chimie-Physique
Melle A.M. VERGNOUX	Physique
M.J. AVIAS	Géologie
M.P. VIELES	Chimie
M.J. RABINOVITCH	Physique (C.S.U.)
M.E. KAHANE	Chimie Biologique
M. J.J. MOREAU	Mécanique Rationnelle
M.B. CHARLES	Mathématiques Pures
M.J. MOTTE	Botanique
M.R. JOUTY	Physique
M.R. LEGENDRE	Zoologie
M.C. CHALIN	Physique
M.I. ASSENMACHER	Physiologie Animale
M.B. PISTOULET	Physique
M. Ch. ROUMIEU	Analyse Supérieure
M.A. POTIER	Chimie Minérale
M.R. LAFONT	Physique
M.R. JACQUIER	Chimie

M.J. FALGUEIRETTES	Minéralogie
Mme J. CHARLES	Mathématiques
M.P. CAILLON	Physique
M.J. ROUZAUD	Chimie
M. Ch. SAUVAGE	Botanique
M.P. DUMONTET	Physique
M.H. CHRISTOL	Chimie.

PROFESSEURS SANS CHAIRE :

Mme M. de POUQUES	Botanique (C.S.U.)
M.P. MURAOUR	Géophysique Appliquée
Mme M. LAFON	Mathématiques
M.M. MATTAUER	Géologie
M.G. TOURNE	Chimie
M.L. EUZET	Zoologie (C.S.U.)
M.J. REMY	Géologie
Mme G. VERNET	Biologie Animale
M.H. ANDRILLAT	Astronomie
M.P. DEMANGEON	Géologie
M.A. BONNET	Botanique
M. J.P. LAFON	Mathématiques
M.C. DELOUPY	Physique
M.L. GRAMBAST	Botanique
M.A. SAVELLI	Physique

MAITRES DE CONFERENCES :

Melle N. PIREYRE	Botanique
Mme Ch. DUBOUL-RAZAVET	Géologie (C.S.U.)
M.E. GROUBERT	Physique
Mme H. GUASTALLA	Biologie Physico-Chimique
M.A. STEINER	Psychophysiologie
M.G. LAMATY	Chimie
M.R. GAUFRES	Chimie
M. F. PROUST	Géologie
M.A. BASSOMPIERRE	Physique
M.A. MARTINEAU	Mathématiques
M.R. MARTY	Physiologie Animale
M.M. MAURIN	Chimie
M. J.J. SOULIER	Chimie (C.S.U.)
M.J. PARIS	Biologie Animale (C.S.U.)
M.P. MOLINO	Mathématiques (C.S.U.)
M.N. ROBY	Mathématiques (C.S.U.)

CHARGES D'ENSEIGNEMENT :

M. LEFRANC	Mathématiques
M.A. STURER	Mathématiques
Melle A. BAILLETTE	Mathématiques (C.S.U.)
M.L. CECCHI	Physique (C.S.U.)

SECRETAIRE PRINCIPAL :

M.E. SIAU

A LA MEMOIRE DE MON PERE

AUX MIENS

A Monsieur le Professeur MOUSSERON,
Professeur à la Faculté des Sciences de Montpellier,
Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de
Montpellier,
Membre correspondant de l'Académie des Sciences.

A Monsieur le Professeur CHRISTOL,
Professeur à la Faculté des Sciences de Montpellier.

A Monsieur le Professeur MAURIN,
Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Montpellier.

AVANT-PROPOS

Ce travail a été effectué à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, dirigée par Monsieur le Professeur MOUSSERON. La qualité de son enseignement au cours des années de licence, a contribué à mon orientation vers la Chimie Organique. Je lui exprime ma respectueuse gratitude pour l'honneur qu'il me fait aujourd'hui en acceptant de présider le jury de cette thèse.

Mes remerciements vont également à Monsieur le Professeur CHRISTOL. Il m'a initié à la recherche et guidé patiemment tout au long de ce travail. Son activité inlassable et son dynamisme resteront pour moi un exemple. Je suis heureux de pouvoir lui dire ma reconnaissance.

A Monsieur le Professeur MAURIN qui me fait le plaisir de juger cette thèse et qui a dirigé la rédaction de mon second sujet, j'adresse mes remerciements amicaux.

Que mes camarades de laboratoire veuillent bien trouver ici l'expression sincère de ma reconnaissance pour l'ambiance qu'ils ont su créer, rendant agréable le travail quotidien. Je remercie également les services techniques de l'Etablissement .

J.M.A.

- INTRODUCTION -

Le travail exposé dans cette thèse consiste en une étude générale, tant du point de vue synthèse que du point de vue réactivité, de composés phosphiniques. Il fait suite aux recherches effectuées dans le laboratoire, par AUBERT (1) CAYLA (2) et CHALOM (3), concernant les phosphates, les phosphonates et les thiophosphonates. De composés organophosphorés, ayant au maximum une liaison phosphore-carbone, nous accédons ainsi à des dérivés portant deux liaisons phosphore-carbone.

Ces dérivés phosphiniques, dans lesquels l'atome de phosphore est tétravalent, sont caractérisés, en plus, par une liaison phosphore-oxygène ou phosphore-soufre ; la dernière liaison de l'atome de phosphore étant occupée par un groupement nucléophile Z.

La formule générale des composés phosphiniques est donc :





Les radicaux R et R' sont des groupements alcoyles ou aromatiques dans lesquels les deux atomes de carbone, directement liés à l'atome de phosphore, sont à l'état d'hybridation sp^3 ou sp^2 , ce qui nous conduit très naturellement à concevoir plusieurs catégories de composés dont nous n'envisagerons que les quatre suivantes :

- les composés dialcoylphosphiniques symétriques (sp^3-sp^3)
- les composés dialcoylphosphiniques dissymétriques (sp^3-sp^3)
- les composés diarylphosphiniques symétriques (sp^2-sp^2)
- les composés arylalcoylphosphiniques dissymétriques (sp^2-sp^3)

Devant le nombre et la diversité de ces composés, nous nous sommes limités à n'envisager, en général, l'étude que d'un seul exemplaire de chaque série.

...

== PREMIERE PARTIE ==

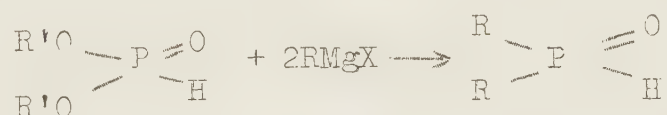
SYNTHESE DE COMPOSES PHOSPHINEUX OU PHOSPHINIQUES

Nous allons dans cette première partie traiter des différentes méthodes utilisées pour la préparation des acides phosphineux et phosphiniques symétriques ou dissymétriques, qui seront à l'origine des chlorures d'acides correspondants. Nous donnerons, dans la deuxième partie, l'obtention et l'utilisation de ces derniers.

Nous avons adopté le classement faisant se succéder les méthodes de telle sorte que celles offrant le plus d'affinité et de ressemblance soient groupées.

A. - OBTENTION D'UN ACIDE PHOSPHINEUX $R_2P(O)H$ PAR ACTION
D'UN ORGANOMAGNESIEN SUR UN PHOSPHITE DE DIALCOYLE
 $(R'O)_2P(O)H$

Cette méthode nécessite comme point de départ un phosphite de dialcoyle $(R'O)_2P(O)H$ dans lequel R' est un radical alcoyle. Sur ce composé on fait réagir un organomagnésien $RMgX$ de telle sorte que les groupements OR' soient substitués par les radicaux alcoyles R , selon le schéma réactionnel suivant :



Nous adopterons pour ces produits le nom d'acide phosphineux, comme l'indique KOSOLAPOFF (4).

Cette méthode proposée par GILMAN et VERNON (5), a été reprise par la suite par WILLIAMS et HAMILTON (6) (7) qui ont préparé à partir du dibutylphosphite, les acides phosphineux portant des radicaux carbonés de C_5 à C_{18} avec des rendements variant de 12 à 70 %. Ces auteurs font remarquer la limite de cette méthode. En effet, il leur a été impossible d'obtenir des acides phosphineux avec des radicaux méthyle, éthyle, propyle et butyle car ces acides ne sont pas stables. De plus, l'oxydation de l'acide phosphineux, au sein du milieu réactionnel, n'est pas satisfaisante, car ces derniers acides sont extrêmement solubles dans l'eau et on ne peut les isoler facilement.

KOSOLAPOFF (8) voulant préparer les anhydrides de quelques acides a d'abord synthétisé les acides correspondants. Il utilise cette méthode et obtient les acides di-n-propyle et di-n-butylphosphiniques avec des rendements respectifs de 55 et 72 %, par oxydation de l'acide phosphineux; le phosphite utilisé dans les deux cas étant le diéthylphosphite $(C_2H_5O)_2P(O)H$.

CROFTS (9), signale d'autre part la préparation de l'acide di-isopropylphosphinique, par la méthode de KOSOLAPOFF (8) et indique l'utilisation d'une colonne échangeuse d'ions pour séparer et purifier l'acide.

D'autres variantes de cette synthèse ont été données par différents auteurs. PETROV (10) (11) indique l'utilisation du sel de sodium du phosphite secondaire $(RO)_2PONa$ sur lequel il fait réagir le réactif de Grignard approprié. Les rendements obtenus sont du même ordre que ceux donnés par KOSOLAPOFF, mais là encore, il ne cite pas l'obtention d'acides phosphiniques avec des radicaux organiques à faible condensation en carbone.

MASTRYUKOVA et KABACHNIK (12) (13) (14) opèrent sur le phosphite secondaire, mais, avant d'hydrolyser le complexe résultant de l'addition de l'organomagnésien, ils ajoutent une petite quantité de soufre, ce qui leur permet d'obtenir les acides thiophosphiniques :



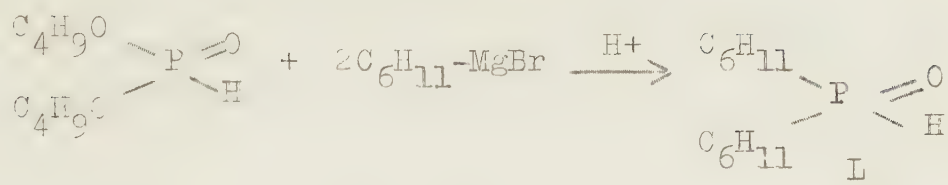
De cette manière, ils ont isolé quelques thioacides sans toutefois déterminer la structure : le problème en effet se pose de savoir si c'est la forme THIONO ou THIOLO qui est présente.

Cette réaction, bien que ne donnant pas directement des acides phosphineux ni phosphiniques, est intéressante car elle permet, après chloration des thioacides, d'obtenir des chlorures d'acides phosphiniques. Ainsi, KABACHNIK (13) (14) et MASTRYUKOVA (12) ont obtenu des chlorures d'acides phosphiniques $R_2P(O)Cl$ avec R égal à éthyle, propyle ou butyle.

En résumé, cette méthode, quels que soient les détails qui la modifient, est très intéressante car elle est facile à mettre en oeuvre. En effet, le phosphite secondaire nécessaire est de préparation aisée ; de nombreux auteurs en ont donné des méthodes de synthèse, en particulier IVOR (15) et Mc. COMBIE (16). De plus, par traitement de l'acide phosphineux ou phosphinique, ou encore de l'acide thiophosphinique par un agent chlorant, on atteint toujours le chlorure de l'acide phosphinique symétrique $R_2P(O)Cl$ (13) (14) (15). Toutefois, cette voie de synthèse présente deux limitations importantes : d'une part, l'espoir d'obtenir des acides phosphiniques à petits radicaux carbonés est exclu, d'autre part, l'élaboration de produits dissymétriques est impossible.

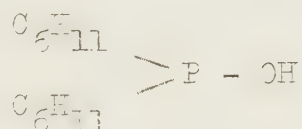
Nous avons préparé par cette voie l'acide dicyclohexylphosphineux 1 à partir du phosphite de dibutyle et

du bromure de cyclohexylmagnésium :



L'acide 1 étant insoluble dans l'eau on le retrouve dans la phase étherée après décomposition du complexe. Les rendements sont bons (55-60 %), même lorsqu'on utilise des quantités assez importantes de réactifs.

Ce composé présente un spectre infra-rouge caractéristique dans lequel on note, en particulier, l'absorption de la vibration P-H à 2.280 cm^{-1} et celle de la vibration P=O dédoublée à 1.172 et 1.207 cm^{-1} . La structure du produit est donc celle de la formule 1 dans laquelle l'atome de phosphore est tétralié et non pas la forme suivante :



où l'atome de phosphore serait trilié.

A partir de l'acide phosphineux 1, nous pouvons passer soit à l'acide phosphinique, soit à son chlorure. Nous avons opté pour la deuxième possibilité, car l'acide phosphinique ne nous intéressait pas en tant que tel. Cette transformation ainsi que les utilisations du chlorure de l'acide dicyclohexylphosphinique seront étudiées dans la deuxième partie.

B. - SYNTHÈSE D'UN ACIDE PHOSPHINIQUE SYMÉTRIQUE,
 $R_2P(O)OH$, PAR ACTION D'UN ORGANOMAGNÉSIEN SUR
L'OXYCHLORURE DE PHOSPHORE.

L'action d'un réactif de Grignard sur l'oxychlorure de phosphore est connue depuis longtemps pour être une voie d'accès aux oxydes de phosphines $R_3P = O$:



De nombreux auteurs signalent cette voie (17) (18) et KOSOLAPOFF (19) fait le point en 1950 de ces différentes synthèses. Il fait remarquer, en substance, que le remplacement des atomes de chlore par des radicaux organiques est relativement sélectif, et que par conséquent il est possible d'utiliser cette différence de réactivité des trois atomes de chlore pour préparer les acides phosphiniques symétriques.

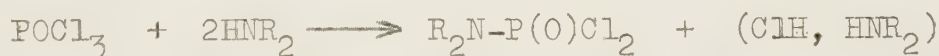
En se plaçant dans des conditions expérimentales convenables, il est possible de s'arrêter au stade de la di-substitution. Malgré cela, il se forme toujours une quantité assez importante d'oxyde de phosphine, ce qui vient diminuer d'autant le rendement de la réaction.

Pour essayer d'enrayer la formation d'oxyde de phosphine, KOSOLAPOFF (19) préconise l'addition inverse, c'est-à-dire l'ajout de l'organomagnésien sur la solution d'oxychlorure de phosphore, et cela, pour être toujours en excès

d'oxychlorure de phosphore par rapport à l'organomagnésien. Cependant, cette modification expérimentale n'est pas suffisante, car le seul fait de diminuer la quantité instantanée d'organomagnésien vis-à-vis de l'oxychlorure de phosphore ne permet pas d'augmenter la différence de réactivité des atomes de chlore.

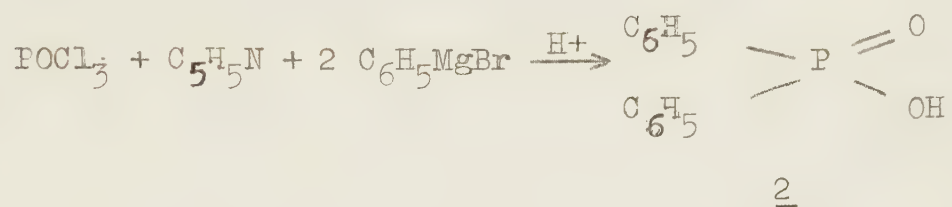
Par conséquent, dans l'espoir d'accroître les rendements, KOSOLAPOFF essaie le blocage de l'atome de chlore le plus réactif par une base tertiaire, comme la pyridine anhydre par exemple. Sur le complexe d'addition, le réactif de Grignard est ajouté. L'opération est ensuite continuée par un reflux suivi d'une hydrolyse.

CROFTS (20) utilise la même voie en la modifiant de la façon suivante : au lieu de former un complexe avec une base tertiaire, il procède à l'ajout d'une amine secondaire, sur l'oxychlorure de phosphore :



Le composé formé est un amidodichlorophosphonate, qui est bien défini et séparable par distillation. Sur ce dernier, l'action d'un organomagnésien substitue les deux chlores restants. Ensuite, une hydrolyse convenable permet de rompre la liaison P-N et de former l'acide phosphinique correspondant. Par cette méthode, CROFTS prépare l'acide dibutylphosphinique avec un rendement de 85 % à partir de l'amidodichlorophosphonate.

Nous n'avons, dans notre travail, appliqué cette réaction qu'à la préparation de l'acide diphénylphosphinique 2, utilisant pour cela la réaction donnée par KOSOLAPOFF, c'est-à-dire l'addition inverse sur le complexe d'addition. Cependant, certaines modifications expérimentales ont été apportées, concernant notamment, l'homogénéisation du milieu au cours de la réaction qui s'avère assez délicate si quelques précautions ne sont pas prises.



Quoi qu'il en soit, cette méthode nous a donné satisfaction, car nous avons pu mettre en oeuvre des quantités importantes de réactifs sans pour cela abaisser le rendement en acide 2 d'une façon appréciable. Effectivement, en opérant habituellement sur 0,5 mole d'oxychlorure de phosphore, le rendement final en acide 2 est de 65 %, alors qu'en partant de 0,1 mole le rendement passe à 75 %. Cette amélioration sensible n'est pourtant pas très intéressante car on obtient ainsi et dans le même temps quatre fois moins d'acide 2. De plus, un argument en faveur de cette méthode est le faible prix des produits initiaux.

Nous expliquons le meilleur rendement, lorsque les quantités de réactifs sont plus faibles, par la plus grande facilité avec laquelle on homogénéise le milieu réactionnel ; par conséquent, il n'est pas exclu qu'avec des moyens techniques plus adaptés, le rendement dans le cas où les quanti-

tés sont plus importantes, atteigne ou puisse dépasser 75 %. L'acide 2 obtenu est solide (F = 190°).

Avant de terminer ce chapitre, nous devons signaler que l'obtention de l'acide 2 peut se faire de beaucoup d'autres façons.

En particulier, HIGGINS (21) prend comme point de départ l'acide diphenyldithiophosphinique 3 :



Ce dernier composé est préparé assez facilement, avec un bon rendement, en faisant réagir le chlorure d'aluminium sur une suspension de pentasulfure de phosphore dans le benzène anhydre. A partir de ce produit 3, une oxydation nitrique ou même un traitement à 210° par de la vapeur d'eau conduit à l'acide 2.

Cette méthode présente une étape supplémentaire par rapport à celle que nous avons utilisée et de plus l'oxydation de l'acide dithiophosphinique 3 est toujours délicate.

Une autre méthode donnée par OCONE (22) dans un brevet, consiste à oxyder par l'eau oxygénée la diphenylchlorophosphine $\text{O}_2\text{P-Cl}$. Cette méthode est très intéressante mais la préparation du produit de départ n'est pas facile.

En conclusion nous dirons que la méthode que nous avons adoptée, si elle ne constitue pas en soi une nou-

veauté, assure la possibilité d'atteindre l'acide 2 ainsi que tous les composés en dérivant, et ce avec des rendements très acceptables.

De plus, compte tenu que l'appareillage utilisé est très classique, il va de soi que cette méthode est très valable au stade laboratoire.

C. - PREPARATION D'UN ACIDE PHOSPHINIQUE DISSYMETRIQUE, $RR' P(O)OH$, PAR ACTION D'UN ORGANOMAGNESIEN SUR UN DICHLORURE D'ALCANE PHOSPHONYLE $R-P(O)Cl_2$

Cette méthode est à rapprocher de la précédente car toutes deux présentent de grandes analogies. Effectivement, au lieu d'opérer en une seule étape la disubstitution des atomes de chlore dans la molécule d'oxychlorure de phosphore, nous partons d'un dichlorure d'alcane phosphonyle sur lequel se trouve déjà greffé un radical organique. Nous bénéficions ainsi de la présence d'une liaison carbone-phosphore, toujours difficile à créer.



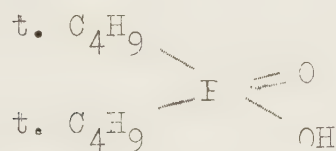
Evidemment, cette méthode nécessite une étape supplémentaire dans la synthèse des acides phosphiniques, mais comme les dichlorures d'alcanes phosphonyles sont obtenus assez facilement, d'après la méthode de KENNEAR et PERREN (23), avec des rendements acceptables et à partir de produits initiaux courants, cela ne constitue pas en soi une

véritable gêne.

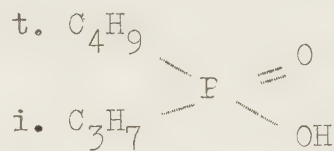
De plus, cette voie malgré les inconvénients qu'elle comporte, permet d'obtenir des dérivés symétriques et surtout des dérivés dissymétriques.

DAWSON (24) et CROFTS (25) indiquent ce procédé pour la préparation de certains acides phosphiniques, tous deux opérant à partir de dichlorures d'alcanes phosphonyles, dans des conditions très voisines. Dans le cas où R égale phényle, DAWSON prépare l'acide diphénylphosphinique 2 avec un rendement égal à celui que nous avons obtenu par la méthode B.

D'autre part, bien que l'action d'un organomagnésien sur un dichlorure d'alcane phosphonyle doive théoriquement conduire à un oxyde de phosphine, par substitution des deux atomes de chlore, CROFTS (25) observe une monosubstitution lorsqu'il met en opposition le bromure de tertiobutylmagnésium et le dichlorure de tertiobutane phosphonyle : $t.C_4H_9-P(O)Cl_2$, ou bien le même réactif de Grignard avec le dichlorure diisopropane phosphonyle : $i.C_3H_7-P(O)Cl_2$. Il obtient alors respectivement les acides ditertiobutyl et tertiobutylisopropylphosphiniques 4 et 5.

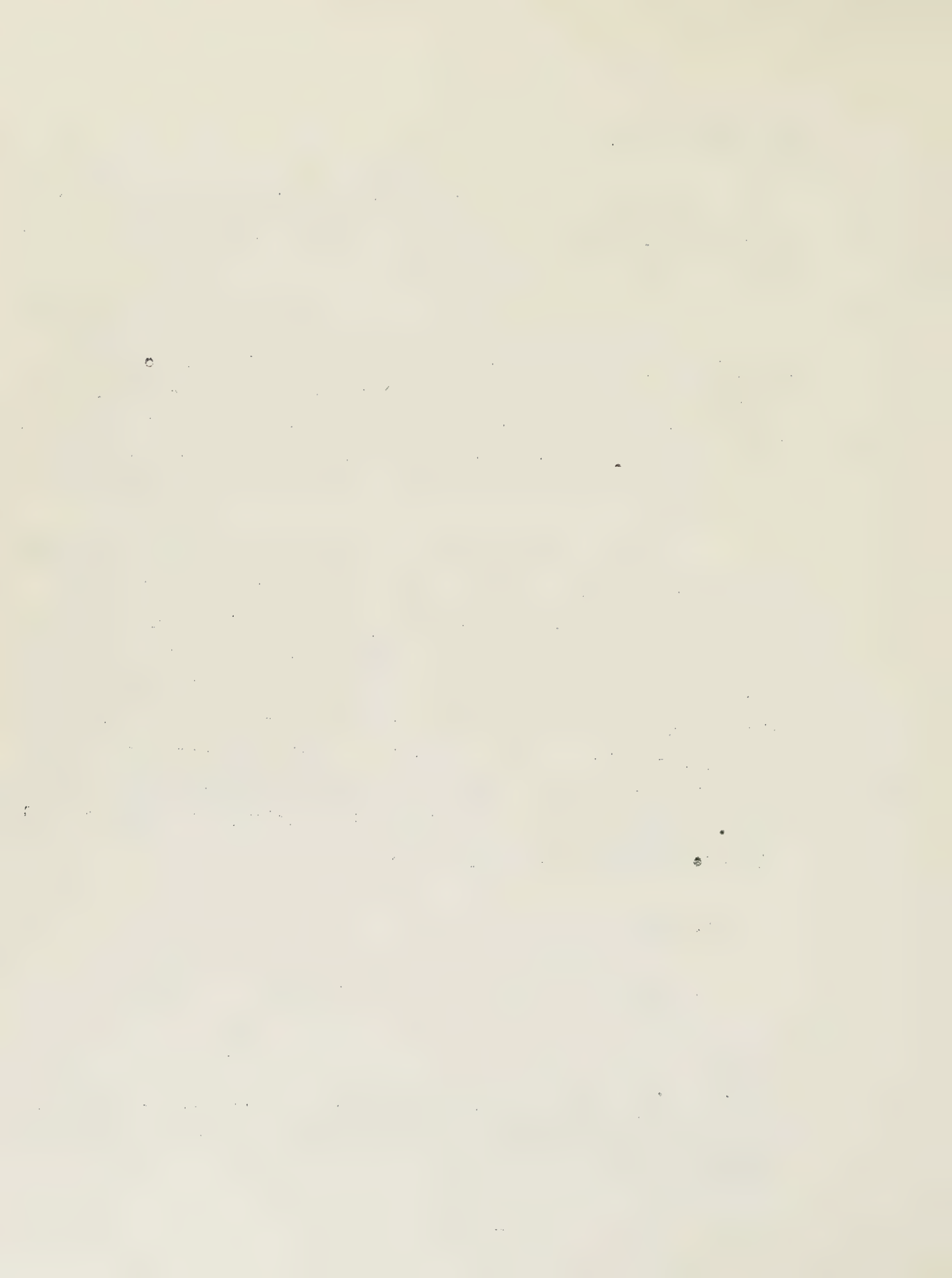


4



5

Cet auteur explique le fait par l'important encombrement stérique de ces deux radicaux qui exclut la disubstitution.



De son côté, DAWSON (24) indique que dans le cas où l'on fait réagir certains difluorures d'alcanes phosphonyles $R-P(O)F_2$, les acides phosphiniques correspondants se forment facilement. DAWSON donne comme explication la différence de réactivité de la liaison P-F par rapport à la liaison P-Cl. En effet, cette réactivité est directement liée à l'électronégativité du fluor, qui rend le phosphore plus positif, et favorise ainsi l'attaque par un radical nucléophile.

Cette dernière variante présente malgré tout un gros inconvénient résultant de la synthèse de $CH_3-P(O)F_2$ en particulier. Cette dernière est théoriquement simple car elle se fait à partir de $CH_3-P(O)Cl_2$ en solution, dans laquelle on fait barboter l'acide fluorhydrique FH, gazeux et sec. Mais le composé difluoré ainsi obtenu est toxique et sa manipulation demande beaucoup de précautions.

Cela étant, nous avons groupé dans le tableau suivant les résultats obtenus par DAWSON (24) à partir du dichlorure et du difluorure de méthane phosphonyle.

Rendement $R_2P(O)OH$		RMgX		
		R = $i.C_4H_9$	R = C_5H_{11}	R = C_6H_{11}
$CH_3P(O)X_2$	X = Cl	68 %	61 %	83 %
	X = F	68 %	85 %	83 %

Par conséquent, d'après ces résultats, il n'est pas possible de dire que l'un ou l'autre point de départ soit meilleur ; cependant un fait est certain, pour des radicaux importants, à rendement égal, il vaut mieux procéder par l'intermédiaire des produits dichlorés, leur synthèse est plus simple et l'étape de fluoration est supprimée.

Plus récemment, DYADIN (26) prépare l'ester butylique de l'acide dibutylphosphinique 6,

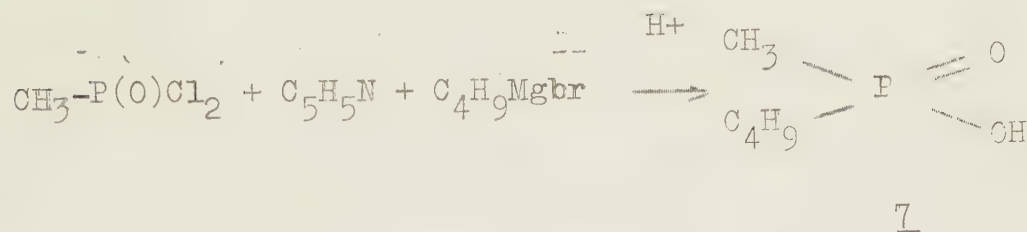


avec 85 % de rendement, en utilisant la méthode donnée par CROFTS.

La littérature ne nous a pas permis de recueillir d'autres renseignements, car ces méthodes ne sont pas générales et ne sont l'objet que d'utilisations isolées. Elles permettent cependant de synthétiser les acides phosphiniques dissymétriques avec des radicaux organiques contenant de quatre à six atomes de carbone ; mais la grande solubilité dans l'eau des acides phosphiniques portant des radicaux organiques de plus faible condensation en carbone (méthyle, éthyle, propyle ou butyle) s'oppose dans bien des cas à l'utilisation de cette méthode.

Malgré cela, et en modifiant ces différentes techniques pour nous rapprocher de la méthode précédente (méthode B), nous avons pu préparer quelques-uns de ces acides, avec plus ou moins de facilité, compte tenu de leur grande solubilité dans l'eau.

En particulier, nous avons synthétisé l'acide méthylbutylphosphinique 7 :

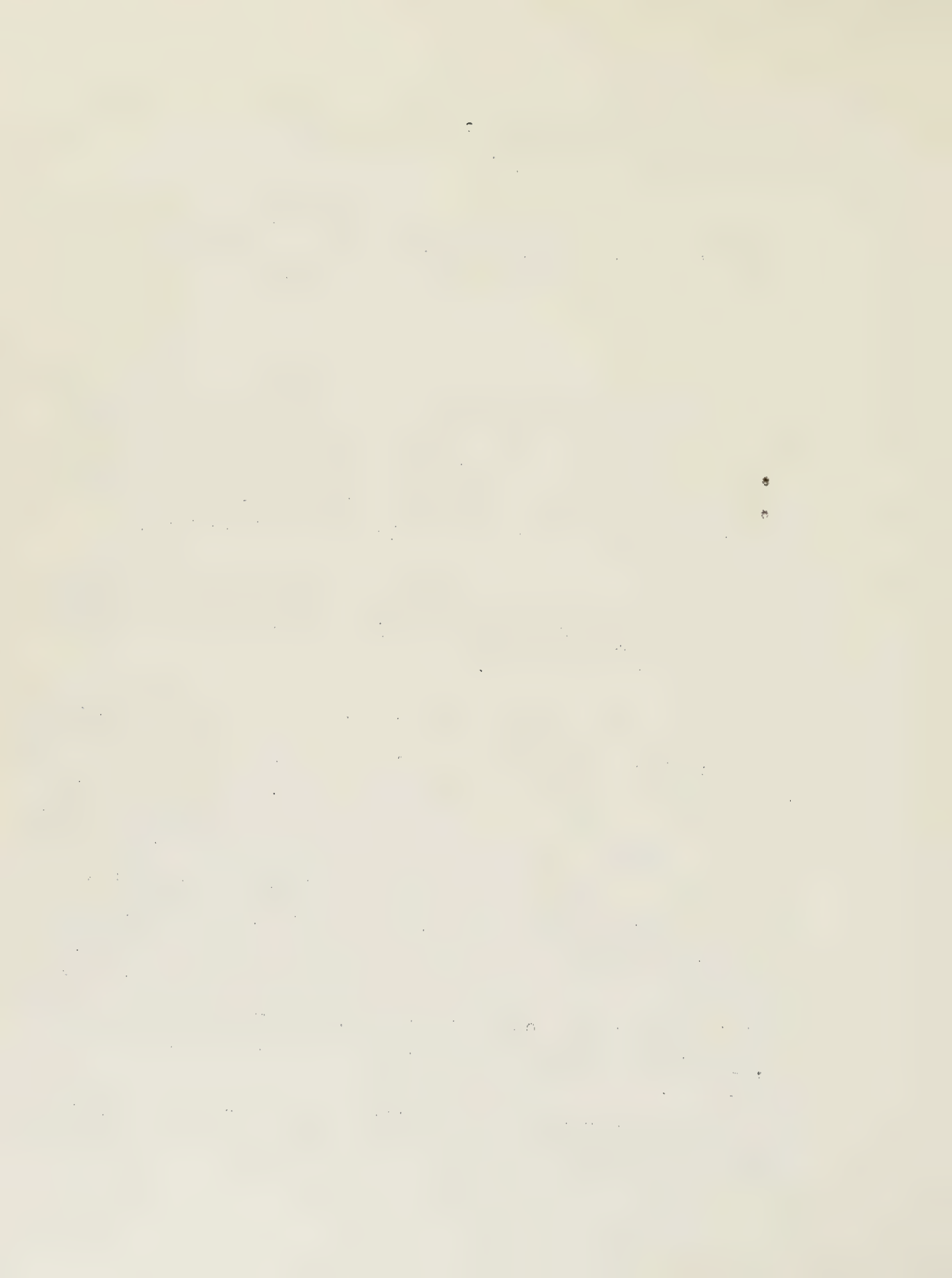


Pour cela, nous avons opéré à partir du dichlorure de méthane phosphonyle $\text{CH}_3\text{P(O)Cl}_2$ 8 dont nous avons bloqué un atome de chlore par la pyridine anhydre. Sur ce mélange, nous avons ajouté le bromure de n-butylmagnésium. Cette opération se fait normalement et la réaction est exothermique.

Après hydrolyse du complexe, l'extraction de l'acide phosphinique 7 nécessite toutefois une technique spéciale qui mérite d'être développée.

La couche aqueuse est séparée de la couche étherée et cette dernière est lavée à la soude. L'acide dissous est transformé en sel de sodium soluble dans l'eau. Les deux phases aqueuses sont réunies et portées à un pH basique par addition de soude. Ensuite on revient en milieu acide, et l'on voit après repos se décanter une couche huileuse qui est l'acide 8 brut. L'acide 7 étant soluble dans l'eau, il en reste une partie importante qui est dissoute dans la phase aqueuse. L'extraction se fait au benzène puis au butanol normal, ce qui facilite grandement cette opération. Au cours de cette dernière, le milieu aqueux est relargué par le chlorure de sodium.

Les solvants sont ensuite chassés sous le meilleur vide possible pour éviter les réactions secondaires dues au



chauffage trop fort, par exemple une estérification.

Cette distillation n'est pas très facile à conduire car il y a précipitation des sels minéraux entraînés par le butanol et l'eau au moment de l'extraction. Ce précipité perturbe la distillation à partir du moment où il est trop abondant. Il faut donc filtrer, reprendre le filtrat par de la soude puis l'acidifier et extraire dans les mêmes conditions que précédemment. En général, une seule opération de ce genre est suffisante.

En vue d'améliorer cette méthode, nous avons essayé l'utilisation d'une amine tertiaire différente, insoluble dans l'eau. Nous avons pris la diméthylaniline. Après hydrolyse du complexe, au moment où le milieu est basique, il est possible d'éliminer cette base tertiaire par extraction à l'éther. La suite des opérations est inchangée.

Cette modification présentait des avantages :

- les opérations suivantes se font en l'absence d'amine et peuvent de ce fait être simplifiées, en particulier l'extraction de l'acide 7 devient plus facile et plus complète.

- la récupération de l'amine est possible et on peut alors la recycler.

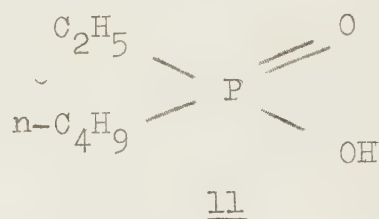
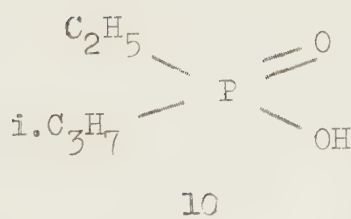
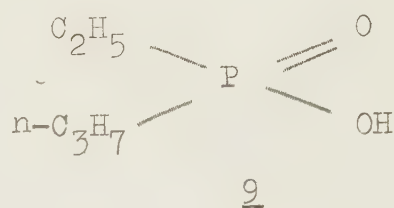
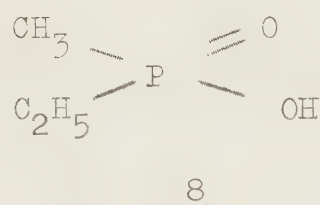
Malgré ces avantages, il s'est trouvé que les rendements n'étaient pas améliorés et par conséquent nous avons abandonné cette modification.

En définitive, la méthode faisant intervenir la pyridine anhydre comme amine tertiaire nous a permis de pré-

parer l'acide 7 avec un rendement de 62 %.

Il existe d'autres méthodes permettant la préparation de l'acide 7, avec des rendements équivalents et dont nous parlerons par la suite. Celle que nous avons utilisée présente l'avantage de ne demander aucun appareillage spécial, ni de produits de départ difficiles à obtenir.

Par cette même voie nous avons préparé les acides suivants :



que nous avons caractérisés par passage au chlorure d'acide (cf. 2ème partie).

Les acides 8, 9 et 10 ont été obtenus avec de très mauvais rendements (15 % environ) car étant très solubles dans l'eau, leur extraction n'a pu être complète. Quant à

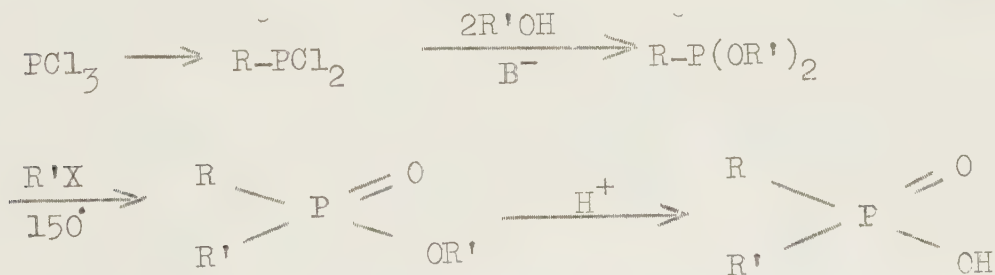
l'acide 11, on l'obtient avec un rendement comparable à celui de l'acide 7, c'est-à-dire 62 %.

En résumé, cette méthode est simple, mais sa validité est fonction de la solubilité dans l'eau de l'acide phosphinique à obtenir. En conséquence, nous ne pouvons la considérer comme très générale, mais, nous ferons remarquer que c'est une méthode permettant la synthèse d'acides phosphiniques dissymétriques, toujours difficiles à obtenir par des moyens courants.

D - SYNTHÈSE D'ACIDES PHOSPHINIQUES DISSYMETRIQUES,
RR'P(O)OH, PAR L'INTERMEDIAIRE DE LA REACTION DE
MICHAELIS-ARBUSOV

Cette voie est très intéressante car elle permet de préparer une grande variété d'acides phosphiniques symétriques ou dissymétriques.

Le point de départ de cette synthèse est une dichlorophosphine $R-PCl_2$, que l'on estérifie par un alcool en présence d'une amine tertiaire : pyridine ou triéthylamine, jouant le rôle d'accepteur d'acide chlorhydrique.

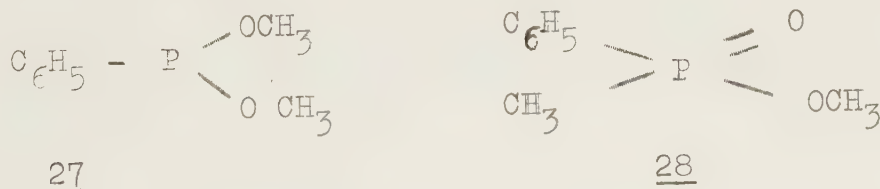


On met alors en contact, dans un vase scellé, à une température de 150-170°, le phosphonite obtenu $R-P(OR')_2$ avec l'halogénure organique correspondant à l'alcool utilisé pour l'estérification. La transformation s'effectue d'après le processus de l'isomérisation de Michaelis-Arbusov. Elle peut être vérifiée facilement par :

- la température d'ébullition du produit obtenu, qui est différente de celle du produit initial, d'environ 40°.
- une variation de l'indice de réfraction.
- de plus, les spectres infra-rouges montrent en particulier, l'apparition d'une bande d'absorption correspondant au groupement $P=O$ (1100 - 1250 cm^{-1}) et une diminution de l'intensité de la bande d'absorption correspondant au groupement $P-O-C$.

Les références sont nombreuses indiquant l'estérification des dichlorophosphines, ainsi que l'isomérisation de Michaelis-Arbusov qui lui fait suite, car il est difficile de dissocier l'une de l'autre. Presque tous les auteurs font ces deux réactions, et cela se conçoit : les phosphonites sont pratiquement toujours des composés de transition, du fait de leur instabilité.

COYNE (21) a remarqué, comme nous, que lors de l'estérification de la phényldichlorophosphine $C_6H_5-PCl_2$ 17, par l'alcool méthylique il obtenait à la fois le phosphonite 27 et le phosphinate 28 :



ARBUSOV (28) (29) estérifie ce même composé par différents alcools mais en présence de diméthylaniline comme accepteur d'acide chlorhydrique ; en particulier, il prépare l'acide phénylisopropylphosphinique.

De l'ester phosphinique ainsi obtenu, il est facile de passer à l'acide correspondant et de là au chlorure d'acide.

Cette méthode est très élégante bien que, on le verra plus loin, on se heurte lors de son application à beaucoup d'écueils. Elle présente l'avantage d'être simple et de permettre l'obtention de produits phosphiniques dissymétriques. En effet, lors de l'estérification de la dichlorophosphine, si l'alcool utilisé correspond au radical R déjà greffé sur le phosphore, les produits finaux seront symétriques. Par contre, si l'alcool est différent, les produits phosphiniques seront dissymétriques.

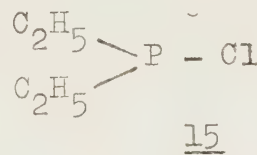
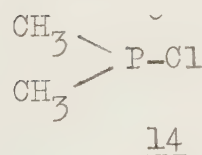
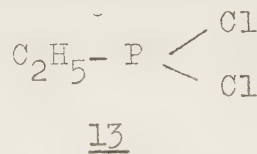
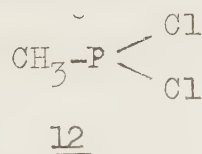
On voit donc que si l'obtention des premiers n'est pas très intéressante par cette voie, car il existe beaucoup d'autres méthodes, la synthèse des seconds n'est pas à négliger, car les voies simples permettant de les obtenir sont peu nombreuses. Par conséquent, pour utiliser cette méthode il faut donc disposer des dichlorophosphines. Ces composés étant très réactifs, leur élaboration est toujours difficile.

Ces composés dichlorés sont connus depuis très longtemps. Dès 1899, GUICHARD (30) en indique une méthode de préparation procédant à partir d'organomercuriques et de trichlorure de phosphore. En 1950, KOSOLAPOFF (31) fait le point de tous les essais effectués à cette date.

Ensuite, KHARASH (32) propose une méthode de préparation de l'éthyldichlorophosphine à partir de plomb tétraéthyle et de trichlorure de phosphore. Cette voie ne peut donner bien entendu qu'un seul produit et n'est donc pas généralisable ; le seul point intéressant est l'excellent rendement avec lequel on obtient la dichlorophosphine (96 %).

D'autres auteurs ont utilisé la propriété qu'ont un halogénure d'alcyle, le chlorure d'aluminium et le trichlorure de phosphore de former un complexe : $R-PCl_4 \cdot Cl_3Al$, lorsqu'on les met en présence. La réduction de ce complexe par des agents appropriés, tels que l'aluminium en poudre, le phosphore rouge, ou le sodium, cela en présence de chlorure de sodium ou de potassium anhydre servant à retenir le chlorure d'aluminium libéré, permet l'obtention de dichlorophosphines mais également de monochlorophosphines considérées alors comme sous-produits et provoquant une diminution du rendement.

Ainsi KOMKOV (33) prépare les méthyl 12 et éthyldichlorophosphines 13 ainsi que les diméthyl 14 et diéthyldichlorophosphines 15 .



PARSHALL (34) en réduisant le complexe $\text{CH}_3\text{PCl}_4 \cdot \text{Cl}_3\text{Al}$ par la phényldichlorophosphine et l'oxychlorure de phosphore, obtient la diméthylchlorophosphine 12 avec un rendement de 61 %.

FERRON (35) et ses collaborateurs conduisent l'opération de réduction en présence de phtalate de diéthyle et d'anti-moine ; ils obtiennent ainsi la méthyl 12 et la pentyl-dichlorophosphine 16 avec des rendements respectifs de 90 et 55 %.

Ensuite, OKHLOBYSTIN (36) obtient l'acoylation du trichlorure de phosphore par réaction avec des organoaluminiques, mais les produits obtenus sont difficilement séparables.

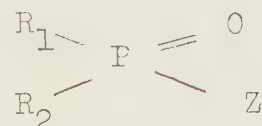
On le voit, ces différents auteurs ont donné la synthèse de quelques alcoyldichlorophosphines sans réussir toutefois à préparer des séries complètes. De plus, la mise en pratique de toutes ces méthodes est souvent délicate.

FOX (37) propose enfin une méthode un peu plus générale permettant la synthèse de quelques alcoyldichlorophosphines avec des radicaux organiques à faible condensation en carbone.

BUCHNER (38) et GEFTER (39) indiquent également des méthodes de préparation d'aryldichlorophosphines telles que la phényldichlorophosphine 17 et la tolyldichlorophosphine en utilisant pour cela la réaction de Friedel et Craft.

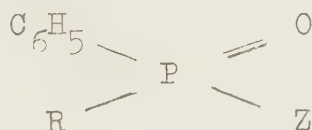
Nous avons adopté deux méthodes de synthèse, celle de FOX (37) et celle de GEFTER (39) pour obtenir justement deux classes de composés phosphiniques :

- les dérivés dialcoylphosphiniques



dans lesquels les radicaux R_1 et R_2 différents, sont des groupements méthyle, éthyle, n.propyle ou n.butyle (méthode FOX).

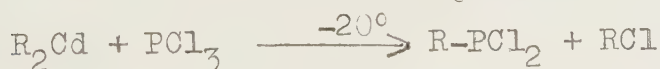
- les dérivés phényl alcoylphosphiniques



où le radical R est méthyle ou éthyle (méthode GEFTER).

1. - Synthèse de produits dialcoylphosphiniques dissymétriques.

Ces composés ont pour origine les alcoyldichlorophosphines R-PCl_2 que nous avons synthétisées par la méthode de FOX, à partir d'un organocadmien sur le trichlorure de phosphore, en milieu éther anhydre :



La méthode d'obtention de l'organocadmien est donnée par FOX, il suffit d'ajouter sur un organomagnésien le chlorure de cadmium préalablement séché à l'étuve et ensuite de porter au reflux.

Nous avons rassemblé dans le tableau suivant les résultats obtenus par FOX, concernant les alcoyldichlorophosphines $R-PCl_2$:

$R-PCl_2$	R %	Eb / 760
$R=C_2H_5$	26	112°
$n.C_3H_7$	44	134
$n.C_4H_9$	47	160
$n.C_6H_{13}$	41	208
$n.C_7H_{15}$	42	228
$n.C_8H_{17}$	33	247

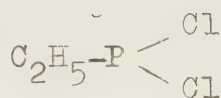
Les faibles rendements obtenus s'expliquent par le fait que la réaction n'est pas suffisamment sélective pour éviter la formation de dialcoylchlorophosphines R_2P-Cl et de phosphines R_3P .

Nous remarquons que la méthyldichlorophosphine 12 n'a pas été préparée par cet auteur, certainement en raison de difficultés techniques. En effet, le point d'ébullition de 12 étant approximativement le même que celui du trichlorure de phosphore, la séparation par simple distillation n'est pas possible.

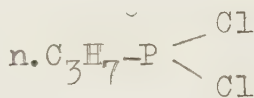
On observe d'ailleurs dans le tableau ci-dessus une diminution des rendements lorsqu'on passe du composé propyle à son homologue éthyle, ce qui vient à l'appui de notre hypothèse et nous permet de penser que dans le cas du produit 12, préparé par cette méthode, le rendement serait encore plus faible qu'il ne l'est pour le composé éthyle et serait encore abaissé par la difficulté de séparation.

Nous avons tenté de réaliser la réaction et de séparer le trichlorure de phosphore de la méthyldichlorophosphine par distillation azéotropique avec différents solvants tels que le benzène, le toluène et le tétrachlorure de carbone, mais nous n'avons jamais pu obtenir de résultats positifs.

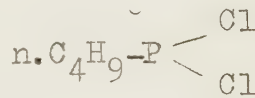
Nous avons préparé, en appliquant cette méthode, les trois composés suivants :



13



18



19

avec des rendements légèrement supérieurs à ceux donnés par FOX, en choisissant une température assez basse (-20°) à l'intérieur du milieu réactionnel. La réaction est ainsi rendue plus sélective et la substitution d'un seul atome de chlore du trichlorure de phosphore par l'organocadmien est ainsi favorisée.

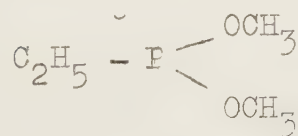
Cependant, les distillations des dichlorophosphines sont délicates, le rendement est diminué si le chauffage est trop violent car il y a formation d'un résidu rouge-orangé non distillable.

Les trois composés obtenus 13, 18 et 19, ont été caractérisés par leur spectre infra-rouge. Ces trois composés correspondent à des composés à phosphore trilié comportant le groupe PCl_2 . En effet, dans la région 500 cm^{-1} où se trouvent les bandes caractéristiques de ce groupement, on observe en infra-rouge, pour ces trois composés, une forte absorption centrée à 492 cm^{-1} et correspondant aux vibrations de valence P-Cl symétrique et antisymétrique non séparées, car les spectres ont été pris sur les liquides purs.

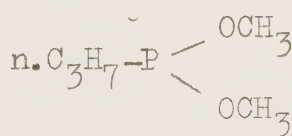
Par contre, le spectre Raman du produit 13 donne les deux raies attendues dans cette région à 480 et 502 cm^{-1} .

Nous avons pu vérifier en outre, sur le spectre infra-rouge, qu'aucune oxydation de ce composé ne s'était produite au cours de la préparation ; en effet, dans la région 1270 cm^{-1} , région caractéristique de la vibration $\text{P}=\text{O}$ dans les dérivés R-P(=O)Cl_2 , on ne relève aucune bande d'absorption.

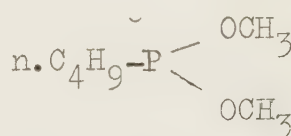
En possession des composés dichlorés 13, 18 et 19 dont la pureté a été testée par infra-rouge, nous sommes passés à la deuxième étape de la synthèse qui consistait à obtenir les phosphonites correspondants :



20

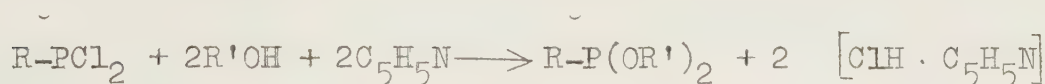


21



22

et ce conformément à la réaction générale :



Nous avons estérifié les dichlorophosphines 13, 18 et 19 par l'alcool méthylique anhydre en présence d'une base tertiaire, pyridine ou triéthylamine, comme accepteur d'acide chlorhydrique.

La distillation des phosphonites est délicate et doit être rapide, car on remarque à l'usage, qu'un chauffage assez vif mais bref est moins préjudiciable au produit qu'un chauffage doux et prolongé. Ces distillations, de même que les opérations précédentes, sont conduites sous azote.

Les composés que nous avons obtenus ne sont certainement pas les phosphonites purs. En effet, les spectres infra-rouges indiquent la présence d'une bande de vibration P-H et d'une bande de vibration P=O, ce qui indiquerait que l'alcoolyse s'accompagne de réactions secondaires.

On peut donc avancer que nous sommes en présence d'un mélange de produits non séparables par distillation, contenant une forte proportion de produit répondant à la formule :



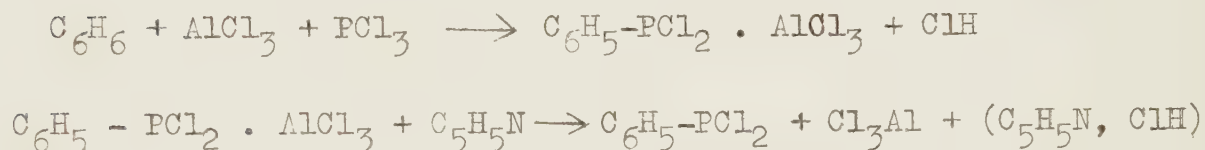
Ce n'était pas l'objet de notre étude que d'étudier des composés de ce type, mais il est vraisemblable que la technique utilisée, dans l'espoir d'obtenir des phosphonites, constituerait une méthode valable de préparation de ces composés.

A la suite de ces échecs, et pour la raison indiquée ci-dessus, il est bien évident que nous n'avons pas poursuivi dans cette voie.

2. - Synthèse de produits phénylalcylphosphiniques dissymétriques.

Cette série de composés a pour point de départ la phényldichlorophosphine $C_6H_5-PCl_2$ 17, synthétisée par une réaction de Friedel et Craft. GEFTER (39) en a donné une synthèse simple et efficace que nous avons reproduite à maintes reprises en l'adaptant à nos besoins.

Le schéma réactionnel est le suivant :



Dans une première étape, on forme le complexe par mélange et chauffage des trois réactifs suivants : le benzène anhydre, le chlorure d'aluminium et le trichlorure de phosphore. Le chauffage permet d'homogénéiser l'ensemble et de parfaire la réaction.

La deuxième étape consiste à libérer la phényldichlorophosphine par addition de pyridine anhydre, ce qui provoque la destruction du complexe.

Cette préparation est donc simple, mais l'obtention de la phényldichlorophosphine 17, à partir de la masse réactionnelle est délicate car il faut opérer par distillation. En conséquence, cette opération doit être conduite rapidement, sous le meilleur vide possible et sous atmosphère d'azote et ceci pour éviter la formation de produits de dégradation.

La phényldichlorophosphine 17, ainsi obtenue, présente en Raman deux raies intenses à 453 et 500 cm^{-1} caractéristiques du groupement $-\text{PCl}_2$.

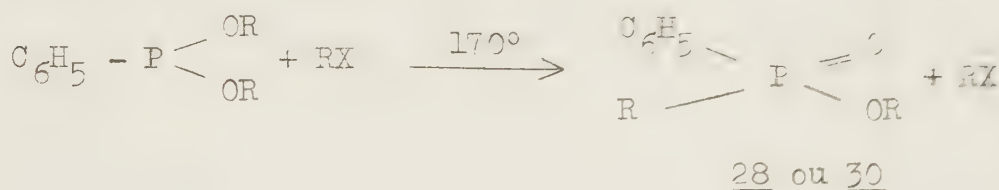
Si la façon d'obtenir 17 est différente de la méthode utilisée pour la synthèse des alcoyldichlorophosphines 13, 18 et 19, **par contre**, à partir de 17 nous traiterons la synthèse comme l'indique le schéma réactionnel suivant :

- tout d'abord, estérification de la phényldichlorophosphine par les alcools méthylique ou éthylique :



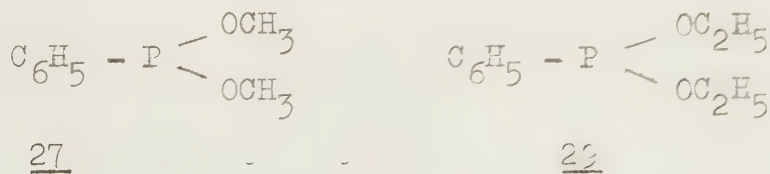
avec R = CH₃ ou C₂H₅

Suivie ensuite d'une isomérisation de Michaelis-Arbusov, qui conduit ainsi au phosphinate :



avec : R = CH₃ 28
R = C₂H₅ 30

Pour ce qui concerne l'estérification, le mode opératoire est identique à celui adopté pour la synthèse des produits 20, 21 et 22 que nous voulions obtenir. Dans le cas présent nous avons obtenu les phosphonites suivants :



qui ont été caractérisés par leur spectre infra-rouge, où l'on observe l'absence de bandes $P=O$ et $P-H$, mais par contre, la présence de très fortes bandes $P-O-C$ à 1050 et 1021 cm^{-1} pour le produit 27, et pour le produit 29 les mêmes bandes situées à 1055 et 1031 cm^{-1} .

Ces deux produits sont synthétisés et isolés très facilement. On remarque cependant en fin de distillation, l'augmentation de la température d'ébullition, qui correspond alors au passage du produit isomère, le phosphinate 28 ou 30. Cette transformation s'effectue par simple chauffage et la proportion de produit isomérisé peut être de 50% par rapport à la quantité de produit initial mise en réaction.

La réaction de Michaelis-Arbusov se faisant en vase scellé est parfois très violente. Cette violence est liée au fait, que dans le produit trilié, le phosphonite, il peut y avoir des traces de décomposition. Ces produits secondaires, même en faibles proportions, réagissent spontanément dès que la température atteint une certaine valeur.

Il est évident que les quantités mises en jeu pour subir la transformation influent sur le risque d'explosion. Nous avons constaté que des fractions de l'ordre de cinquante grammes ne représentaient aucun danger.

Nous avons identifié les produits 28 et 30, provenant de l'isomérisation de Michaelis-Arbusov, par spectrographie infra-rouge.

Pour le composé 28, nous observons la bande d'absorption de la vibration $P=O$ dédoublée, située à 1239 et 1185 cm^{-1} ,

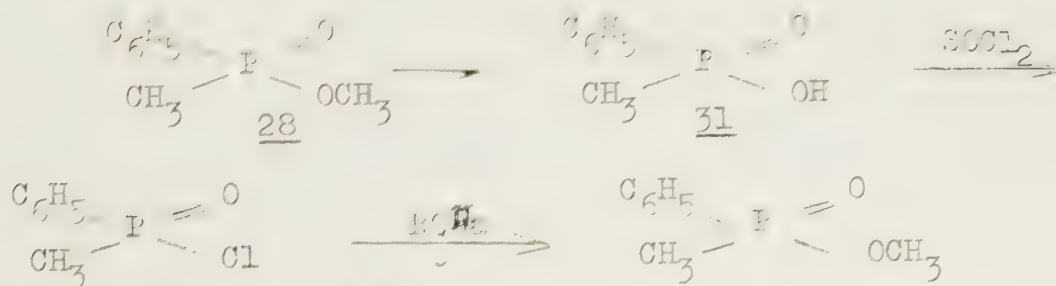
Pour le composé 30, la même absorption se situant à 1240 et 1219 cm^{-1} .

Quant à l'absorption de la vibration P(O-C), elle se situe à 1045 cm^{-1} pour 28, et elle est dédoublée pour 30 et se place à 1045 et 1025 cm^{-1} .

De plus pour le composé 28, présentant une liaison P-CH₃, on observe une absorption à 1396 cm^{-1} et le balancement du méthyle à 898 et 883 cm^{-1} .

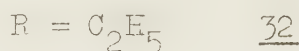
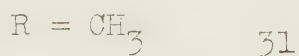
Alors que nous avions abouti à des échecs pour les composés dialcoyles, nous pouvons dire, par contre, que dans le cas des composés phényl alcoyles cette méthode nous a donné les résultats escomptés. Cela évidemment demandait une vérification supplémentaire que nous avons faite pour le composé 28.

Ce composé 28, qui est un ester phosphinique, a été hydrolysé par l'acide chlorhydrique concentré pour atteindre l'acide phosphinique 31. De cet acide, nous sommes passés au chlorure de l'acide phosphinique correspondant, par action du chlorure de thionyle. Ce dernier composé, dont nous reparlerons dans la deuxième partie, a été identifié par spectrographie infra-rouge. De plus, l'obtention d'un dérivé caractéristique avec la phénylhydrazine nous permet de dire que nous avons bien obtenu le chlorure de l'acide méthylphénylphosphinique. A la suite de quoi, le traitement de ce dernier, par le méthylate de sodium, nous a donné l'ester phosphinique 28.



Il nous restait ainsi à vérifier que ces deux produits étaient bien identiques et pour cela nous avons comparé les spectres infra-rouges qui sont absolument superposables. Par conséquent, on peut affirmer que ce sont les deux mêmes produits et qu'il s'agit bien du phénylméthylphosphinate de méthyle.

Certains de la pureté des produits 28 et 30, nous avons hydrolysé ces esters phosphiniques au moyen de l'acide chlorhydrique pour obtenir les acides correspondants 31 et 32



Ces deux acides obtenus sont solides et donnent une analyse élémentaire correcte.

Nous avons également essayé d'obtenir 31 et 32, par hydrolyse basique au moyen de la soude, qui conduit, par l'intermédiaire du sel de sodium, à ces produits. Les rendements sont sensiblement équivalents, dans l'un et dans l'autre cas. Cependant, l'hydrolyse basique présente une difficulté supplémentaire qui résulte de la formation du chlorure de sodium au moment où l'on repasse en milieu acide. Les acides 31 et 32 étant plus ou moins solubles dans l'eau, l'extraction est difficile par les procédés courants et de ce fait il faudra éliminer l'eau avant de pouvoir séparer l'acide phosphinique. Au cours de la distillation de l'eau, le sel de sodium précipite lorsque sa concentration augmente et l'élimination de l'eau ne peut être totale.

Nous avons tenté l'hydrolyse basique par l'ammoniaque, le sel minéral étant assez volatil ; la concentration s'effectue aisément, mais le rendement est faible.

A la suite de cela, il s'avère que l'hydrolyse acide est de loin préférable à l'hydrolyse basique. Les acides 31 et 32 ne distillent pas. L'eau est éliminée par concentration sous vide et chauffage assez vif. Il est à noter qu'un chauffage prolongé n'altère pas la nature du produit, ce qui laisse à penser que ces acides sont très stables. Cette stabilité se retrouve d'ailleurs, dans tous les dérivés phosphiniques, car dans ces composés toutes les valences de l'atome de phosphore sont occupées.

Nous ajouterons de plus que la chloration des acides phosphiniques peut se faire sur des produits dont la pureté n'est pas maximale; la seule condition formellement imposée est l'absence de traces d'eau.

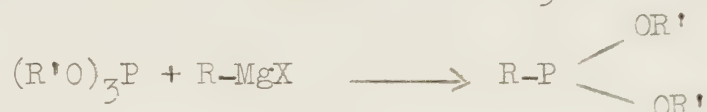
Nous venons d'exposer une méthode générale, que nous avons utilisée et qui permet la synthèse de produits dissymétriques arylalcoylphosphiniques. Nous nous sommes aperçus que cette dernière n'était pas valable pour l'obtention de produits dialcoylphosphiniques.

Malgré cela, c'est une voie simple pour l'obtention de composés arylalcoylphosphiniques. Des brevets ont été pris récemment par PETROV (40) et SCHLIEBS (41). En outre les produits tertiaires, les phosphonites, ont été étudiés depuis une dizaine d'années, car ils sont utilisés dans l'industrie, après transformation, pour différents usages.

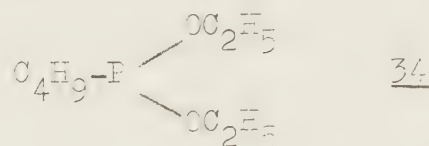
E/ SYNTHESE DE DERIVES PHOSPHINIQUES A PARTIR DE PHOSPHITES TERTIAIRES (R'O)₃P

Nous avons vu que la méthode -D- ne peut s'appliquer dans le cas où l'on veut synthétiser des phosphonites R-P (OR')₂, dans lesquels R et R' sont des radicaux alcoyles. Nous avons toutefois pu montrer que le passage par ces composés permet d'aboutir à des dérivés phosphiniques et ce, par l'intermédiaire de la réaction d'isomérisation de Michaelis-Arbusov.

Par conséquent, notre premier travail a été tout d'abord de les obtenir. Pour cela, nous avons utilisé une réaction peu connue, et donnée par SANDERS (42), consistant à faire réagir sur un phosphite tertiaire (R'O)₃P, un organomagnésien :



Ainsi nous avons synthétisé, à partir du triéthylphosphite (C₂H₅O)₃P 33 le diéthylbutylphosphonite 34 :



et cela avec un rendement de 60 %.

Nous avons étudié le composé 34 par spectrographie infra-rouge pour être sûr de sa pureté et, en particulier, pour voir s'il ne contenait pas les bandes d'absorption des groupements P=O et P-H.



On observe qu'il n'y a aucune absorption dans la région où absorbe la vibration P-H.

Dans la zone d'absorption du groupement $P=O$, on ne trouve que deux faibles bandes, entre 1200 et 1300 cm^{-1} , bandes provenant uniquement des chaînes carbonées.

Les groupements $-O-C_2H_5$ apparaissent à 1158 cm^{-1} (m) et à 1025 cm^{-1} (FF), de même que l'on observe des bandes à 910 et 855 cm^{-1} .

De plus, on note des bandes d'absorption mal découpées à 725 cm^{-1} (FF) et jusqu'à 800 cm^{-1} , qui correspondent aux groupements P-C et P-O-C.

De ces premiers résultats, nous ne pouvons pas prétendre que le produit analysé ne contient pas de triéthylphosphite 33 :

- d'une part, parce que les points d'ébullition de ces deux composés sont trop voisins, la distillation peut très bien conduire à un mélange plus ou moins riche en composé 34,

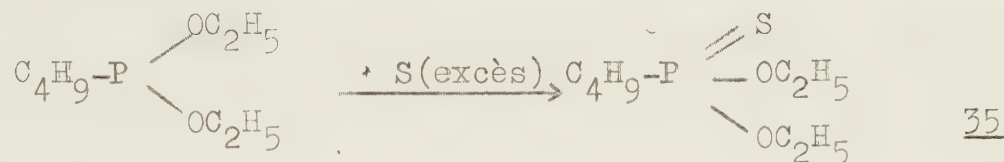
- d'autre part, parce que le spectre du triéthylphosphite 33, quoique plus simple, ne présente aucune bande qui corresponde pas aux bandes du spectre de 34. En effet, les groupements $O-C_2H_5$ absorbent à 1158 (m), 1025 (FF) et 912 cm^{-1} (FF), et le groupement P-O-C à 740 cm^{-1} , qui est le milieu de la bande d'absorption lorsque le produit est pris en pur.

Par conséquent, il nous fallait prouver que 34 ne contenait pas de 33.

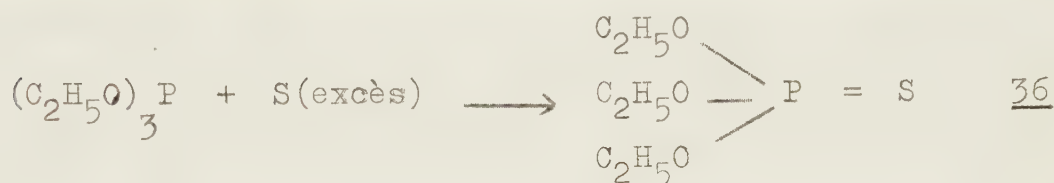
Pour cela, à partir de ces deux composés, nous avons synthétisé les produits soufrés correspondants et ce, par addi-

tion de soufre.

Nous avons obtenu le thiophosphonate 35, d'après la réaction suivante :



et de même le thiophosphate 36 par une réaction analogue :



Les composés 35 et 36 sont identifiés par spectrographie infra-rouge, ce qui donne les résultats suivants :

Pour le produit 35, on note une absence totale de la bande d'absorption correspondant au groupement $\text{P}=\text{O}$.

Le groupement $\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ donne des bandes à 1158 (m) et 1026 cm^{-1} (FF) ainsi qu'une forte bande à 950 cm^{-1} (FF).

Les groupements $\text{P}-\text{C}$ et $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ se traduisent par des bandes mal découpées, centrées à 780 cm^{-1} sur le spectre du produit pur.

Par contre, l'absorption due au groupement $\text{P}=\text{S}$ est localisée à 606 cm^{-1} (F) avec une inflexion à 623 cm^{-1} .

Pour le produit 36, les groupements $\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ absorbent à 1158 (m) et 1025 cm^{-1} (FF) ainsi qu'à 936 cm^{-1} (FF).



Le groupement P-O-C absorbe à 817 cm^{-1} (FF) avec une inflexion se situant à 784 cm^{-1} .

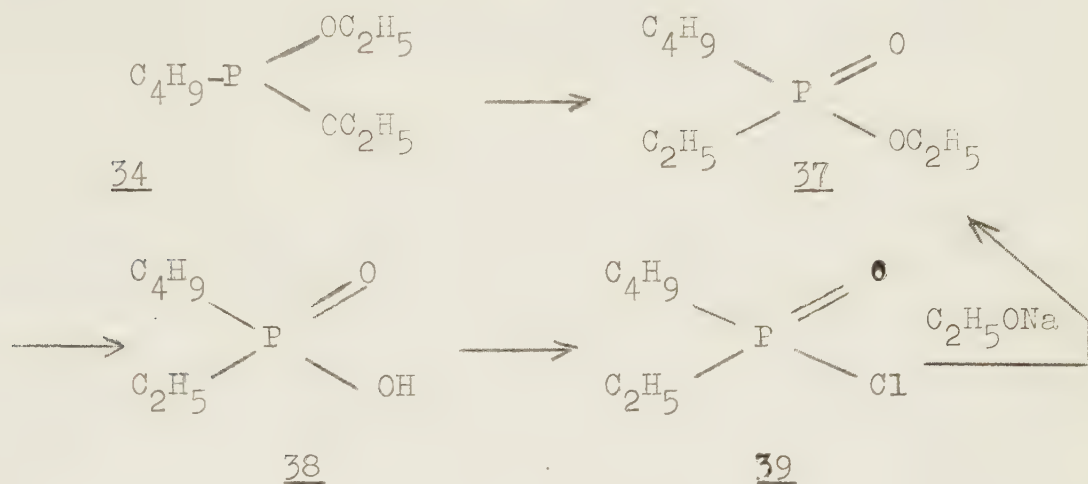
Le groupement P=S donne deux bandes d'absorption, fortes toutes les deux, à 636 et 615 cm^{-1} .

On peut ainsi, en considérant la bande d'absorption du groupement P=S dans les deux composés 35 et 36, affirmer que ces deux produits sont différents l'un de l'autre et purs. De là, nous pouvons conclure que les deux composés 33 et 34, dont ils sont issus, sont également purs.

On remarquera en outre, que le passage d'un thiophosphate 36 à un thiophosphanate 35 décale la fréquence P=S vers les plus grandes fréquences, ce qui est en accord avec les résultats connus (43).

Nous pouvons encore donner une preuve supplémentaire de la structure du composé 34. Pour cela, nous lui avons fait subir la transformation de Michaelis-Arbusov, telle que nous l'avons déjà décrite dans la méthode D, pour obtenir le phosphinate correspondant. Ensuite, l'hydrolyse de cet ester et la synthèse du chlorure de l'acide, nous ont permis d'atteindre à nouveau le phosphinate.

Le schéma réactionnel de cet ensemble d'opérations est le suivant :



L'intérêt de cette transformation est de comparer les spectres des produits 37, 39 et à nouveau celui du produit obtenu en fin de réaction, c'est-à-dire 37. De plus, comme nous avons synthétisé par la méthode C l'acide méthylbutylphosphinique 7, ainsi que son chlorure et son ester méthylique, qui eux sont sûrs, car la méthode de synthèse adoptée pour la préparation de l'acide 7 n'est pas ambiguë, nous avons ainsi un élément de comparaison valable car ces produits sont très voisins.

Le produit 37 résultant de l'isomérisation de Michaelis-Arbusov présente une absorption due au groupement P=O à 1205 cm⁻¹ (FF) avec deux inflexions à 1219 et 1198 cm⁻¹, ainsi qu'une autre bande à 1240 cm⁻¹.

Le groupement P-O-C₂H₅ absorbe à 1160 (m) et surtout à 1035 cm⁻¹ (FF). Par contre, nous n'observons plus de bandes

d'absorption à 943 cm^{-1} , alors que le produit trilié 34, donnait de fortes bandes dans cette région ($910-955\text{ cm}^{-1}$).

P-O-C

Les groupements P-C et donnent une bande large et mal découpée vers 790 cm^{-1} (FF) lorsqu'on opère sur le produit pur.

Le produit 39, résultant de la chloration de l'acide 38 nous permet d'observer :

- pour le groupement P=O , une bande à 1243 cm^{-1} encadrée de deux bandes à 1271 et 1221 cm^{-1} , toutes trois très fortes.

- le groupement P-C donne quatre bandes fortes à 790 , 761 , 737 et 707 cm^{-1} ; les trois premières étant d'intensité égale.

- en plus, nous observons une bande d'absorption à 519 cm^{-1} (FF) correspondant au groupement P-Cl et impliquant que la transformation de l'acide 38 au chlorure d'acide 39 s'est bien effectuée.

D'ailleurs, le décalage observé pour la bande P=O , entre le phosphinate 37 et le chlorophosphinate 39, constitue une preuve indirecte de la substitution du groupement $\text{O-C}_2\text{H}_5$ par l'atome de chlore : la bande P=O évolue vers les plus grandes fréquences (43).

Enfin, le produit 37, préparé par estérification du chlorure d'acide précédent 39, donne un spectre infra-rouge absolument superposable, dans sa totalité, au spectre de ce même produit obtenu par réaction d'isomérisation et par consé-

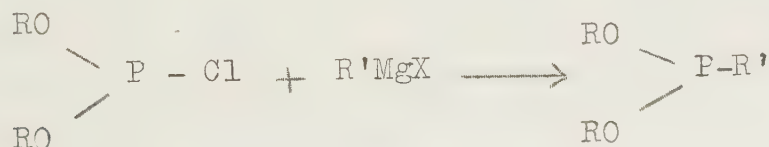
quent, les deux produits sont indubitablement identiques.

Cette méthode, bien que ne reposant que sur un seul exemple, est d'une validité certaine, tout au moins en ce qui concerne les produits dans lesquels les radicaux carbonés sont plus lourds que le groupement méthyle. Sa mise en oeuvre est très agréable car, à aucun moment, on ne passe par l'intermédiaire de produits tertiaires chlorés, comme c'était le cas lorsque nous opérons à partir des dichlorophosphines. Cela présente un gros avantage, car ces dérivés chlorés sont beaucoup moins stables que les phosphonites. Ces derniers résistent beaucoup mieux au chauffage lors de la distillation, ainsi qu'à l'humidité atmosphérique.

De plus, nous n'avons constaté aucune explosion au cours de la réaction d'isomérisation, cette dernière se déroulant normalement. Cela peut être expliqué dans une certaine mesure par le fait que l'on opère sur des produits purs, ce qui n'était pas le cas précédemment.

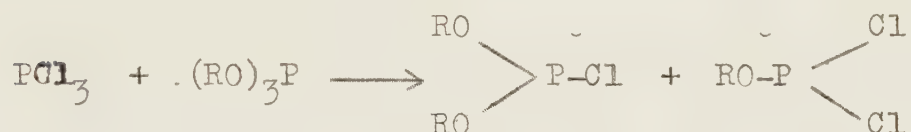
Par conséquent, si cette méthode présente une grande analogie avec la méthode D, elle est en tous points plus souple et plus rentable.

Une autre variante de cette méthode, signalée par différents auteurs, consiste, à partir d'un dialcoylchlorophosphite $(RO)_2P-Cl$, à substituer l'atome de chlore par un radical à l'aide d'un réactif de Grignard.



A ce stade là, nous avons rejoint la méthode E.

Il faut donc pour pouvoir utiliser cette méthode, synthétiser tout d'abord le dialcoylchlorophosphite. De nombreuses références donnent ces préparations. La plus simple est celle de COOK(44) qui consiste en une réaction d'échange entre le trichlorure de phosphore et un trialcoylphosphite :



Cette réaction est simple et rapide et la séparation des deux produits obtenus peut se faire aisément, car les points d'ébullition sont assez différents.

Effectivement, dans le cas de la préparation du diéthylchlorophosphite 40, nous obtenons également l'éthyldichlorophosphite 41, et nous donnons ci-dessous les températures d'ébullition des deux produits obtenus :

produit	Ebullition
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P-Cl}$ <u>40</u>	153°/760
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{-P Cl}_2$ <u>41</u>	117°/760

Pour les groupements supérieurs au groupement éthoxyle on note la même facilité de synthèse. Par contre, pour le groupement méthoxyle, ces points d'ébullition sont trop voisins et la difficulté de séparation croît. De plus, les composés obtenus avec ce radical sont assez instables et leur dis-

tillation est toujours délicate.

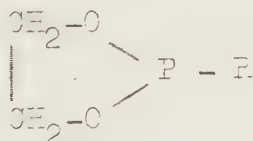
L'étape suivante est très importante ; il faut opérer la substitution du chlore par un radical alcoyle, à l'aide d'un organomagnésien. Cela a été étudié par un bon nombre d'auteurs. KAMAI (45) fait cette réaction avec différents radicaux. KABACHNIK (46) opère à -60° et obtient des rendements oscillant entre 65 et 70 %. RAZUMOV (47) travaille également à -60° .

SANDERS (42) par contre, opère à des températures moins basses et obtient des rendements aussi bons.

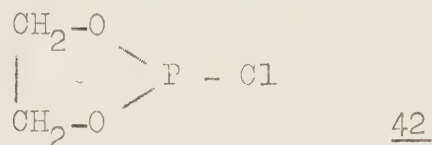
Nous avons utilisé cette méthode, mais les résultats que nous avons eus sont moins bons qu'en opérant directement sur le triéthylphosphite. De surcroît, cette variante nécessite une étape supplémentaire.

Nous grouperons dans le paragraphe suivant les différentes méthodes que nous avons essayées et qui nous ont conduits à des résultats absolument négatifs. Nous les exposerons sans rentrer dans le détail.

a) Essai de préparation d'un dérivé cyclique à phosphore trié :

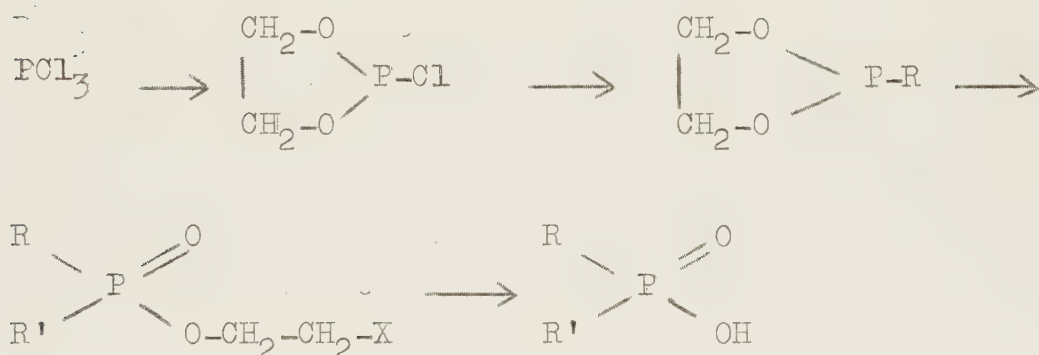


Cette synthèse a pour origine le chlorophosphite d'éthylène 42 obtenu par action du glycol éthylénique sur le



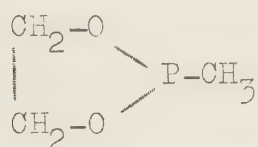
trichlorure de phosphore. On pouvait penser que sur le produit 42, l'action d'un réactif de Grignard aurait pour but de substituer l'atome de chlore par un radical organique. Ensuite, ce produit soumis à la réaction de Michaelis-Arbusov aurait conduit à un phosphinate qui, par hydrolyse, permettait d'atteindre l'acide phosphinique correspondant.

Le schéma réactionnel est le suivant :

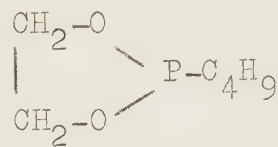


La première étape de cette série est aisément réalisée. Elle conduit au chlorophosphite 42 dont le spectre infrarouge confirme la structure. En effet, on note une bande P-Cl à 464 cm^{-1} . Ensuite trois bandes correspondant au groupement (P)-O-C et situées à 1163 (m) , 1000 (FF) et $915\text{ cm}^{-1}\text{ (F)}$. On relève également les bandes P-O-(C) à 798 et $750\text{ cm}^{-1}\text{ (F)}$.

Nous pensions ensuite pouvoir substituer l'atome de chlore par un radical organique, à l'aide d'un organomagnésien. Nous n'avons pu réaliser cette opération, même en modifiant les facteurs expérimentaux tels que la température d'addition de l'organomagnésien, addition inverse, chauffage ou non après cette addition. Les produits que l'on obtient à la suite de cette réaction sont en faible quantité et ne correspondent en rien au produit que l'on attendait. Nous avons fait cette réaction successivement avec les bromures de méthyl et butylmagnésium dans l'espoir de synthétiser les produits 43 et 44 :



43



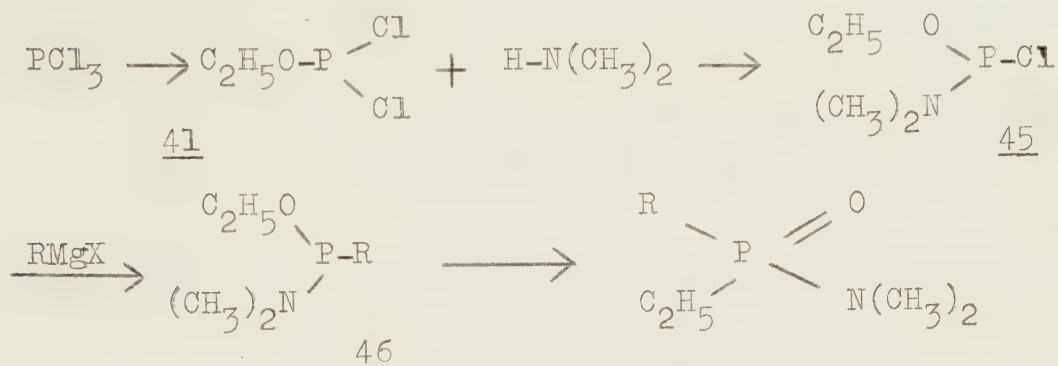
44

Nous n'avons pas essayé de poursuivre nos recherches dans ce sens, car le peu de renseignements donné par la littérature ne permet pas de rattacher cette méthode à quelque chose de déjà connu ou d'analogue. En outre, ce n'était pas le but de notre travail que d'étudier dans le détail une méthode particulière.

b) Essai d'isomérisation sur un produit aminé

L'idée générale de cette synthèse était que, après avoir bloqué un atome de chlore de l'éthyldichlorophosphite 41 par la diméthylamine, l'action d'un organomagnésien pouvait substituer le dernier chlore et qu'ensuite, par l'intermédiaire d'une isomérisation de Michaelis-Arbusov, on pourrait obtenir

l'amidophosphinate, et cela d'après le schéma réactionnel suivant :



La seule chose que nous puissions avancer, avec certitude, c'est que les deux premières étapes de cette synthèse sont correctes et conduisent à des produits purs.

En effet, pour le composé 41, le spectre infra-rouge fait apparaître les bandes d'absorption du groupement PCl_2 à 501 (FF) et 455 cm^{-1} (F). Le spectre Raman du produit donne pour le même groupement deux raies, à 480 (FF) et 449 cm^{-1} (F).

De plus, le groupement $(\text{P})-\text{O}-\text{C}$, s'observe en infra-rouge à 1018 cm^{-1} et en Raman à 1015 cm^{-1} .

Le groupement $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ donne des bandes d'absorption à 734 cm^{-1} en infra-rouge et 736 cm^{-1} en Raman.

Il faut remarquer, en outre, l'absence totale de bandes d'absorption du groupement $\text{P}=\text{O}$.

Pour le composé 45, l'étude spectrographique permet de suivre le passage du produit dichloré au produit monochloré.



Effectivement, en infra-rouge nous n'avons plus qu'une seule bande d'absorption à 474 cm^{-1} , ce qui est tout à fait normal si l'on applique la règle de la moyenne de LEHMANN (48).

De plus, dans la région d'absorption des groupements (P)-O-C et (P)-N(C), on observe les bandes suivantes :

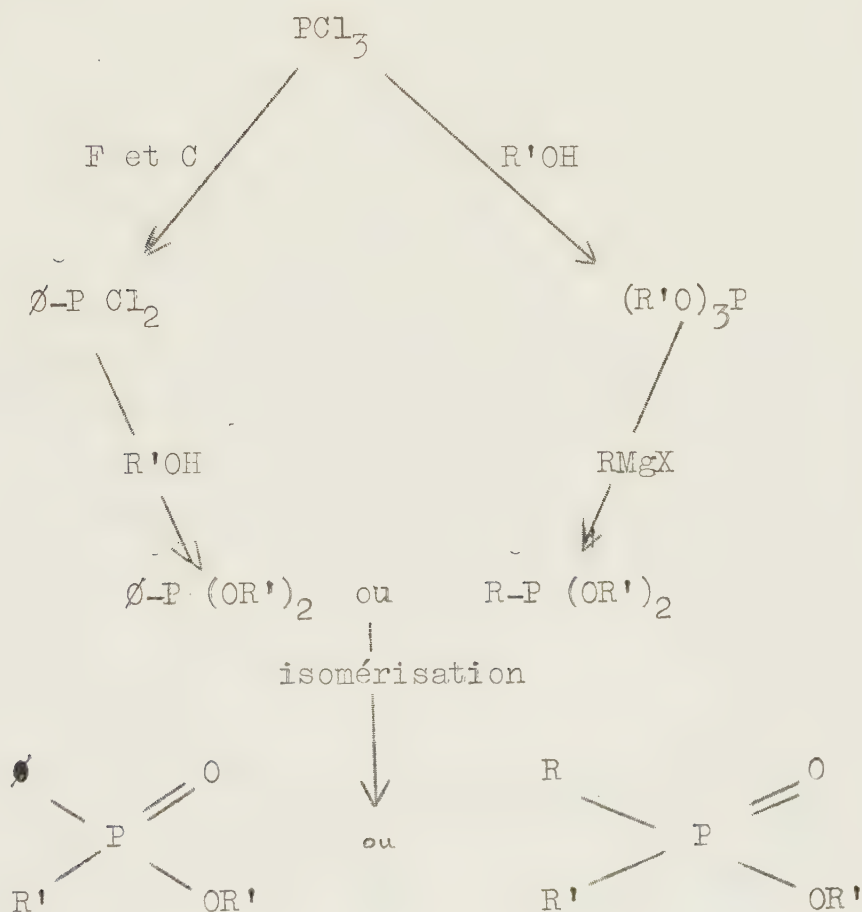
1183 (FF), 1160 inflexion (F), 1088 inflexion, 1090 (F), 1033 (FF), 970 (FF) et 930 cm^{-1} (FF).

De même pour les groupements P-O-(C) et P-N-(C), on remarque trois bandes à 750 (F), 690 (F) et 660 cm^{-1} (F).

Là encore, nous n'avons pas poursuivi, car si les deux premières étapes sont menées sans difficulté, il n'en n'est pas de même pour la suivante. Effectivement, le réactif de Grignard ne permet d'obtenir aucun produit bien défini. Ici également, nous avons arrêté notre étude, car cela nous aurait trop éloignés du but que nous nous étions proposé.

En conclusion des parties D et E, nous rappellerons que nous avons utilisé deux méthodes, parmi celles que nous venons de citer, et qui nous ont permis d'obtenir des dérivés phénylalcylphosphiniques et dialcylphosphiniques.

Elles sont résumées dans le schéma suivant :

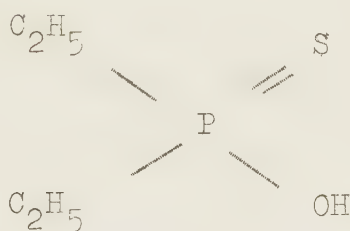


Ces deux méthodes sont très intéressantes, car toutes deux permettent l'accès aux dérivés phosphiniques dissymétriques, et cela sans nécessiter l'utilisation de moyens importants ni de produits de départ difficiles à synthétiser ou onéreux.



F. - ACTION D'UN REACTIF DE GRIGNARD SUR LE SULFOCHLORURE
DE PHOSPHORE PSCl_3 - OBTENTION ET TRAITEMENT DU DIMERE

En 1961, STRECKER et GROSSMANN (49) ont fait réagir le bromure d'éthylmagnésium sur le sulfochlorure de phosphore PSCl_3 . Ils pensent que le produit obtenu est l'acide diéthylthionophosphinique.



KABACHNIK et SHEPELEVA (50) en faisant réagir l'iodure de méthylmagnésium sur le sulfochlorure de phosphore obtiennent un composé solide fondant à 205-213°. Les résultats de l'analyse élémentaire ainsi que la mesure du poids moléculaire, les incitent à penser que la formule brute du composé est :



C'est un dimère qui présente certainement une liaison phosphore-phosphore. Le produit obtenu est insoluble dans l'eau, l'éther, l'alcool et même dans les solutions alcalines ; chauffé avec ces dernières, il se décompose avec formation d'un précipité de soufre.

Ces résultats sont confirmés par KOSOLAPOFF (51), REINHARDT, BIANCHI et MOLLE (52) et CHRISTEN (53).

L'intérêt de ces dimères est que l'on peut, sous certaines conditions, rompre la liaison phosphore-phosphore par différents réactifs et obtenir ainsi des composés très différents les uns des autres.

Nous citerons :

- l'eau oxygénée, l'acide nitrique et l'oxyde mercurique qui conduisent à l'acide phosphinique symétrique (52) (50) (51) (55).

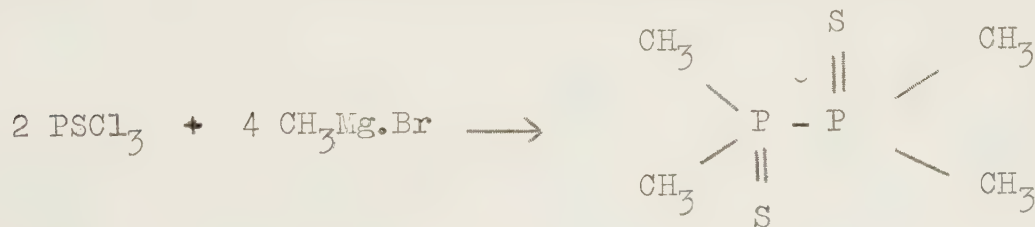
- le chlorure de thionyle permet d'avoir directement le chlorure de l'acide phosphinique (56).

- le chlorure de sulfuryle donne la possibilité d'obtenir le chlorure de thioacide (57)(58).

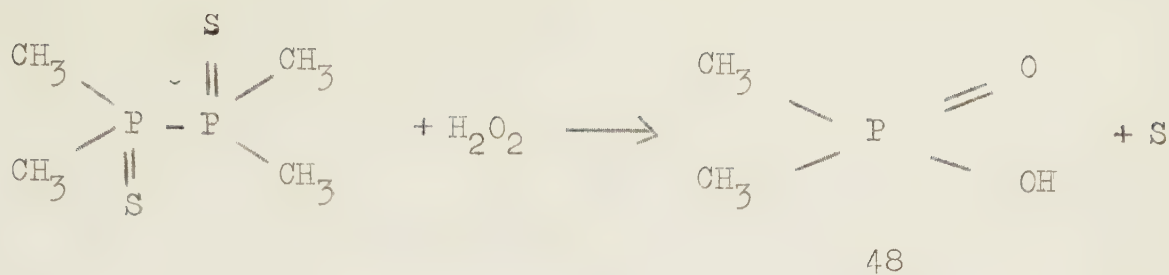
- La soude dans certaines conditions, conduit à l'acide thiophosphinique (59).

Cette méthode est intéressante et nous a permis de préparer le dimère 47, qui, ensuite oxydé par l'eau oxygénée, nous a donné l'acide diméthylphosphinique 48, composé que nous n'avions jamais pu isoler dans les tentatives précédentes.

Le schéma réactionnel est le suivant :

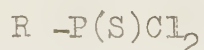


47



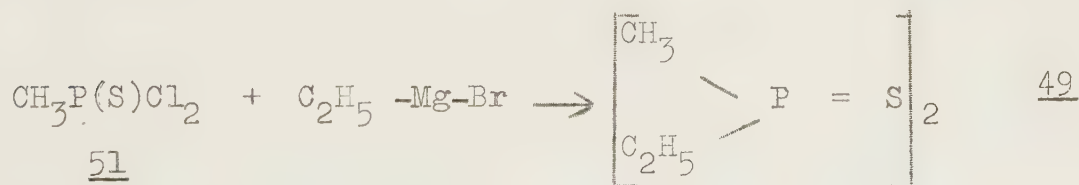
Cependant, si cette méthode est pratique, CHRISTEN (53) signale l'impossibilité d'obtenir des dimères avec des radicaux tels que : iso-propyle, butyle secondaire, tertio-butyle et n-pentyle, ceci étant dû au fort encombrement stérique de ces radicaux organiques.

L'importance de cette méthode s'est encore accrue lorsque MAIER (60) (61) a obtenu des dimères dissymétriques, qui après des traitements analogues à ceux mentionnés ci-dessus, lui ont permis de synthétiser des dérivés phosphiniques dissymétriques. Pour cela, MAIER prend comme point de départ le dichlorure d'alcane α -thiophosphonyle.

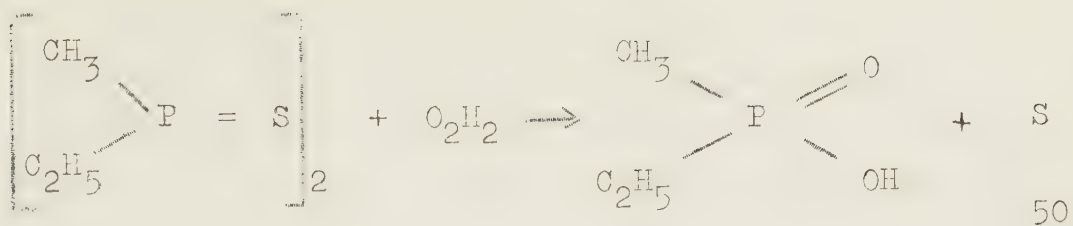


sur lequel, l'action d'un organomagnésien conduira au dimère dissymétrique 49

Nous avons essayé cette méthode pour préparer l'acide méthyl-éthylphosphinique 50, et cela conformément au schéma réactionnel suivant :



puis oxydation par l'eau oxygénée :



De nombreux auteurs se sont intéressés à la synthèse de ces dimères, pour ensuite obtenir des produits symétriques ou dissymétriques.

MASTRYUKOVA (62) signale avoir obtenu des dimères en faisant réagir un réactif de Grignard sur un thiophosphite $(\text{RO})_2\text{P SH}$, et ensuite en terminant la réaction, par addition de soufre.

Cette méthode procédant à partir de dimères symétriques ou dissymétriques est fort utile car dans son ensemble elle est très rapide et les rendements sont bons. Mais outre la restriction faite par CHRISTEN (53), nous devons pour notre part signaler qu'il est très difficile de synthétiser les dichlorures de méthane 51 et éthane thiophosphonyle 52 :



51



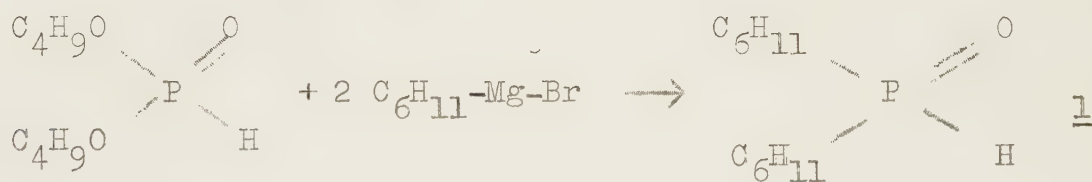
52

La synthèse en elle-même ne présente pas de difficulté, car il s'agit de soufrer les dichlorures de méthane 8 et d'éthane, phosphonyle 53 à l'aide du pentasulfure de phosphore. Mais l'obtention des produits 8 et 53 n'est pas tellement facile si l'on ne dispose pas de l'appareillage convenable.

Par conséquent, ces raisons font que la méthode des dimères est excellente lorsqu'il s'agit d'obtenir des produits phosphiniques symétriques ou dissymétriques, portant des radicaux au moins égaux au radical éthyle; mais à ce moment là, les autres méthodes que nous avons utilisées sont comparables à cette dernière.

En résumé, avant de terminer la première partie de notre exposé, nous donnerons un tableau des acides obtenus et des méthodes utilisées :

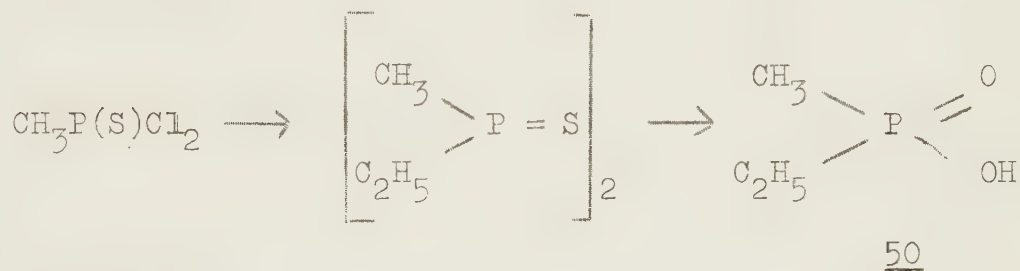
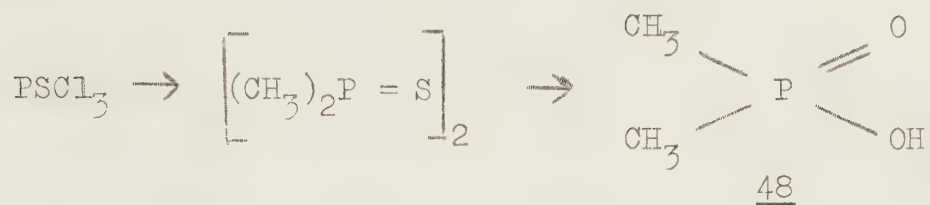
METHODE A -



METHODE B



METHODE F -



DEUXIEME PARTIE

ETUDE PRELIMINAIRE DE LA REACTIVITE DES COMPOSES

PHOSPHINIQUES

Dans la première partie nous avons indiqué de façon détaillée différentes méthodes simples permettant l'obtention d'acides phosphineux ou phosphiniques. Dès lors, nous étions en mesure de réaliser le programme que nous nous étions tracé, à savoir l'extension aux composés chlorophosphiniques de l'étude entreprise par AUBERT (1) CAYLA (2) et CHALOM (3) concernant la réactivité des chlorophosphates, chlorophosphonates et chlorothionophosphonates.

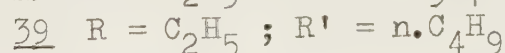
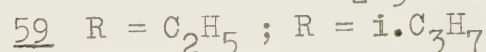
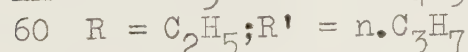
1 - Synthèse des chlorures d'acides phosphiniques et thiophosphiniques

A - Obtention des chlorures d'acides phosphiniques

La réaction de chloration est une réaction générale qui peut s'appliquer aussi bien aux acides phosphineux qu'aux acides phosphiniques, ces deux classes de composés possédant un atome de phosphore tétralié. Cependant, si l'obtention d'un chlorure d'acide phosphinique procède couramment par chloration d'un acide phosphinique, la même opération à partir d'un acide phosphineux n'est guère utilisée ; ces derniers n'étant pas toujours d'un accès facile.

Plusieurs procédés de chloration sont connus faisant intervenir le phosgène (65)(66)(67), le chlore gazeux et sec (68) (69) et le pentachlorure de phosphore (70)(71).

C'est le premier réactif, le chlorure de thionyle, que nous avons choisi pour la synthèse de nos chlorures d'acides phosphiniques, car, outre que l'on sait qu'il conduit à de bons rendements, cet agent chlorant présente des avantages certains de manipulation.



Signalons toutefois que le produit 54 a été obtenu directement à partir de l'acide dicyclohexylphosphineux 1, l'atome de chlore substituant alors un atome d'hydrogène au lieu de substituer un groupement hydroxyle, ce qui nous a évité de passer à l'acide phosphinique correspondant.

Le tableau -I- rassemble les données infra-rouges concernant les chlorophosphinates et prouvant que la chloration a été accomplie et que les composés obtenus sont purs.

- TABEAU I -

Vibrations des composés R.R'. P(O)Cl

N°	R	R'	Vib.P-Cl	Vib.P=O	Vib CH ₃ -(P)
54	C ₆ H ₁₁	C ₆ H ₁₁	556-527	1227	
55	∅	∅	555-523	1251-1228	
56	∅	CH ₃	521-483	1235	1305 887
58	CH ₃	n.C ₄ H ₉	519-489	1236	1299 870-900
39	C ₂ H ₅	n.C ₄ H ₉	519	1243 1271 1221	

Dans tous les spectres des produits que nous avons reportés dans le tableau - 1-, on constate la présence de la bande d'absorption due au groupement P-Cl dans la région 490-550 cm^{-1} , alors que les bandes d'absorption dues au groupement P-OH ont totalement disparu . ce qui confirme que la réaction de chloration s'est déroulée correctement.

La bande d'absorption correspondant à la vibration $\text{P}=\text{O}$ permet de donner une preuve supplémentaire de la chloration, car cette bande se situe aux environs de 1225 cm^{-1} , ce qui est en accord avec la présence des groupements R, R', et Cl liés à l'atome de phosphore.

Par ailleurs, la plupart du temps, les résultats donnés dans la littérature, concernant l'absorption du groupement $\text{P}=\text{O}$, ont été déterminés sur des spectres pris sur des produits liquides purs. Le milieu de cette bande large et mal découpée se situe toujours un peu au dessous de 1200 cm^{-1} pour des produits analogues.

BURGER (77) signale même 1190 cm^{-1} pour des phosphinates.

Si nous prenons comme exemple le produit suivant :



on note : pour le liquide pur, $\text{P}=\text{O}$ à 1215 cm^{-1} (milieu de bande)
 en solution dans CCl_4 , $\text{P}=\text{O}$ à 1230 cm^{-1} (sommet)
 en solution dans CS_2 , $\text{P}=\text{O}$ à 1230 cm^{-1} (sommet)

Quant à nous, nous avons opéré sur des solutions, de façon à pointer le maximum avec la plus de précision, ce qui conduit toujours à observer des maxima aux alentours de 1225-1230 cm^{-1} .

D'autre part, la raie P=O unique, est parfois dédoublée, anomalie déjà constatée à propos de dichlorures d'alcanes phosphonyles RP(O)Cl_2 et des dichlorophosphates RO-P(O)Cl_2 .

Dans le cas où l'un des substituants alcoyle est un groupement méthyle, on observe les bandes d'absorption des vibrations dues à ce groupement lorsqu'il est lié à l'atome de phosphore. (régions 1300 et 900 cm^{-1}).

Dans les chlorophosphinates substitués par des radicaux plus lourds que le radical méthyle, les vibrations alcoyle-phosphore sont difficilement localisées.

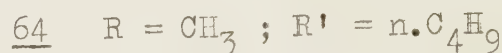
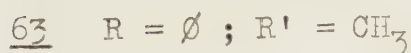
L'étude infra-rouge de ces chlorophosphinates constitue une preuve spectrographique de leur pureté. Une preuve analytique positive nous a également été apportée en synthétisant un dérivé caractéristique solide, pouvant donner lieu à une analyse centésimale. Ce produit est une amide dérivée de la phénylhydrazine :



B - Obtention des chlorures d'acides thiophosphiniques

Les chlorures d'acides thiophosphiniques ont été obtenus par sulfuration des chlorophosphinates synthétisés précédemment. Parmi les méthodes de sulfuration que nous avons à notre disposition, opérant à partir de donneurs de soufre différents, à savoir le soufre élémentaire (72, le sulfochlorure de phospho-

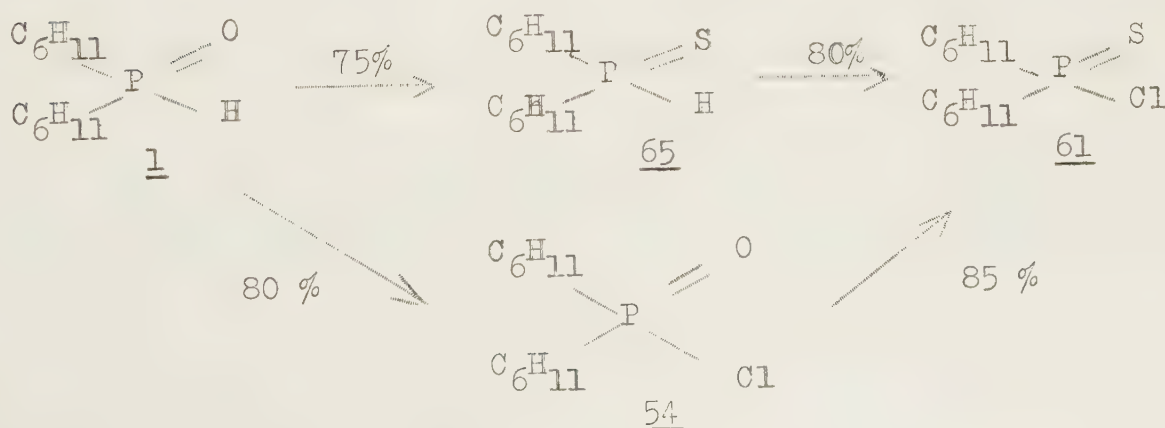
re PSCl_3 (73), le chlorure de soufre S_2Cl_2 (74) et le pentasulfure de phosphore P_4S_{10} , c'est ce dernier que nous avons utilisé. En effet, KABAČHNIK (75) (76) signale que ce réactif donne de très bons résultats lorsqu'il est employé dans le cas des phosphonates.



L'obtention du chlorure de l'acide dicyclohexylthiophosphinique 61 constitue un cas particulier. Nous avons pu le synthétiser par deux voies :

- soit par la méthode classique que nous venons d'indiquer précédemment.
- soit par sulfuration directe de l'acide dicyclohexylphosphineux 1, suivie de la chloration du thioacide obtenu.

Cela est résumé dans le schéma réactionnel ci-après :



Du point de vue rendement, cette variante ne présente pas un gros intérêt, car le rendement final de l'opération est approximativement le même que dans le cas où l'on passe par le chlorure de l'acide phosphinique. Le seul avantage de cette méthode vient du fait que l'acide thiophosphineux est beaucoup moins sensible à l'oxygène de l'air, ce qui restreint fortement le risque de réactions secondaires.

Le tableau - II - groupe les résultats infra-rouges obtenus dans la série thiophosphinique.

TABLEAU - II -

Vibrations des composés R.R' P(S)Cl

N°	R	R'	Vib. P-Cl	Vib. P=S	Vib CH ₃ -(P)
61	C ₆ H ₁₁	C ₆ H ₁₁	513-482	653	
63	Ø	CH ₃	488-465	637	1308 889-878
64	CH ₃	n.C ₄ H ₉	484	634-621	1289 880-910

On constate tout d'abord la présence d'une bande d'absorption correspondant au groupement P=S. En outre, la bande d'absorption du groupement P=O, présente dans les chlorophosphinates de

départ, a totalement disparu . Par conséquent, la réaction de sulfuration s'est bien effectuée, et nous sommes bien en possession de thiophosphinates purs.

En ce qui concerne la vibration du groupement P-Cl, elle est toujours présente. Cela n'est pas étonnant, la réaction ayant lieu en atmosphère d'azote. Rappelons que le pentasulfure de phosphore, chauffé en présence d'air, produit un léger dégagement d'hydrogène sulfuré qui aurait pu réagir avec l'atome de chlore, pour donner des produits secondaires, si nous n'avions pas choisi une atmosphère inerte.

De plus, la comparaison, dans les tableaux -I- et -II-, de la position de la bande d'absorption du groupement P-Cl, montre qu'il y a une diminution de la fréquence d'absorption lorsque l'on passe des chlorophosphinates aux chlorothiophosphinates, l'oxygène étant beaucoup plus accepteur d'électrons que le soufre.

Enfin, la position des bandes d'absorption du groupement $\text{CH}_3\text{-(P)}$ reste pratiquement inchangée.

Une fois encore, l'analyse centésimale d'un dérivé caractéristique :



obtenu avec la phénylhydrazine, est venue confirmer les résultats spectrographiques.

II - Réactivité des chlorures d'acides phosphiniques et thiophosphiniques

Plusieurs facteurs peuvent intervenir dans l'étude de la réactivité des composés chlorophosphiniques. Nous allons, dans ce qui suit, envisager l'influence de chacun d'eux. Pour cela, nous considérerons une molécule phosphinique de formule générale :



Effets des radicaux alcoyles liés à l'atome de phosphore

D'après HUDSON et ses collaborateurs (79) (80), deux effets peuvent intervenir, à savoir l'effet inducteur et l'effet stérique. Ce dernier est très difficile à apprécier, même dans le cas de groupements alcoyles volumineux.

Par contre, du point de vue de l'effet inducteur, ces auteurs constatent que l'allongement de la chaîne carbonée linéaire diminue la réactivité des composés chlorés, que ce soit dans le cas de l'hydrolyse comme de l'alcoolyse ; Cette diminution de réactivité étant due au don d'électrons, de ces radicaux vers l'atome de phosphore : $\text{R} - \text{CH}_2 \rightarrow \text{P}$.

En ce qui nous concerne, on devra donc s'attendre, pour un même composé, et dans les mêmes conditions expérimentales, à constater une réactivité plus faible quand on augmentera la condensation en carbone d'un radical alcoyle.

Effets dus au groupement "Y"

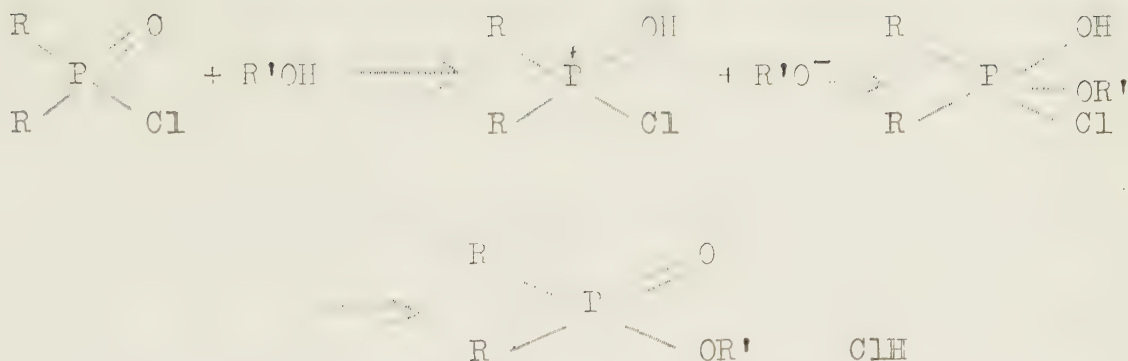
Notre étude fait intervenir des composés dans lesquels "Y" est, soit l'atome d'oxygène, soit l'atome de soufre. L'électro-négativité de l'oxygène étant plus grande que celle du soufre, la liaison $P=O$ est plus polarisée, ce qui fait que l'atome de phosphore porte une charge positive plus grande dans le cas des composés oxygénés (phosphiniques) que dans le cas des composés soufrés (thiophosphiniques).

En conséquence, la réactivité des composés oxygénés doit être plus grande que celle des composés soufrés. C'est ce qui a été vérifié par HEATH (81). Cet auteur constate que la substitution de $P=O$ par $P=S$ réduit quelque peu la vitesse d'hydrolyse des composés de formule générale $(RO)_2P(Y)(OR')$, et de ce fait, nous devons nous attendre à des résultats conformes aux siens.

Effets dus aux groupements sortants "X"

Toujours d'après le même auteur (81), la facilité avec laquelle le radical "X" est déplacé dépend de la force de la liaison $P-X$ à l'état de transition et de l'aptitude de "X" à accepter une charge négative pour donner l'acide conjugué XH . Il s'en suivra donc que la réactivité diminuera lorsque l'on passera des composés dans lesquels $X=Cl$ à ceux où $X=OR$.

Notons avec HUDSON (82) que la réactivité du chlore peut être accrue par l'effet donneur d'électrons des deux groupements alcoyles, lequel favorise la formation d'une liaison hydrogène à partir de l'atome d'oxygène phosphinique, conduisant à un état de transition pentacoordonné :



Effets liés aux groupements entrants

Deux facteurs interviennent lors de l'approche d'un réactif nucléophile : sa basicité et son encombrement stérique.

Il est évident qu'à volume équivalent, les alcoolates seront plus réactifs que les amines. Pour les autres réactifs, on devrait s'attendre à observer la séquence suivante, dans l'ordre de réactivité décroissante :



Mais à l'intérieur de chaque groupe de nucléophiles, la réactivité variera essentiellement en fonction de l'encombrement stérique de ces nucléophiles (80).

Parmi d'autres composantes pouvant influencer la réactivité, nous citerons la basicité du milieu, les amines tertiaires accélérant la réaction, et la température, la réactivité augmentant avec ce dernier facteur.

Pour terminer, nous signalerons qu'il existe une corrélation étroite entre l'électronégativité des substituants "X" liés à l'atome de phosphore et la fréquence d'absorption du grou-

pement $P=Y$. On doit s'attendre à une diminution de la fréquence lorsqu'on passera des chlorophosphinates aux phosphinates, amidophosphinates et thiophosphinates.

La bande d'absorption du groupement $P=O$ devrait également subir le même type de variation.

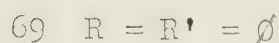
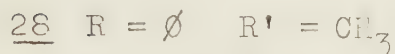
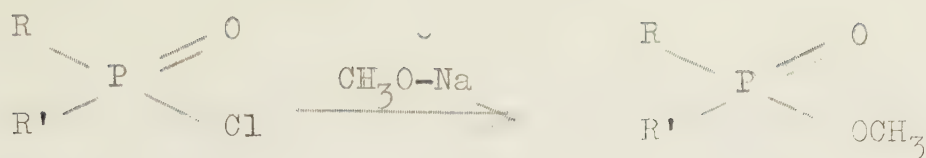
III - Substitution nucléophile des chlorophosphinates et chlorothiophosphinates par les alcoolates

Nous allons envisager la réactivité des chlorures d'acides phosphiniques et thiophosphiniques vis-à-vis d'un alcoolate primaire.

L'alcool méthylique a été choisi à dessein, car le groupement méthyle $-O-CH_3$, introduit le minimum de complexité dans les spectres infra-rouges, et cela nous était nécessaire pour caractériser avec certitude les produits obtenus. Toutefois, étant en possession de deux composés (30 et 37) comportant un groupement éthoxyle, il était bon de les inclure dans notre étude, à des fins comparatives.

A. - Substitution nucléophile sur les chlorophosphinates

Cette substitution procède par action du méthylate de sodium sur le composé chloré, suivant le schéma réactionnel indiqué ci-après :

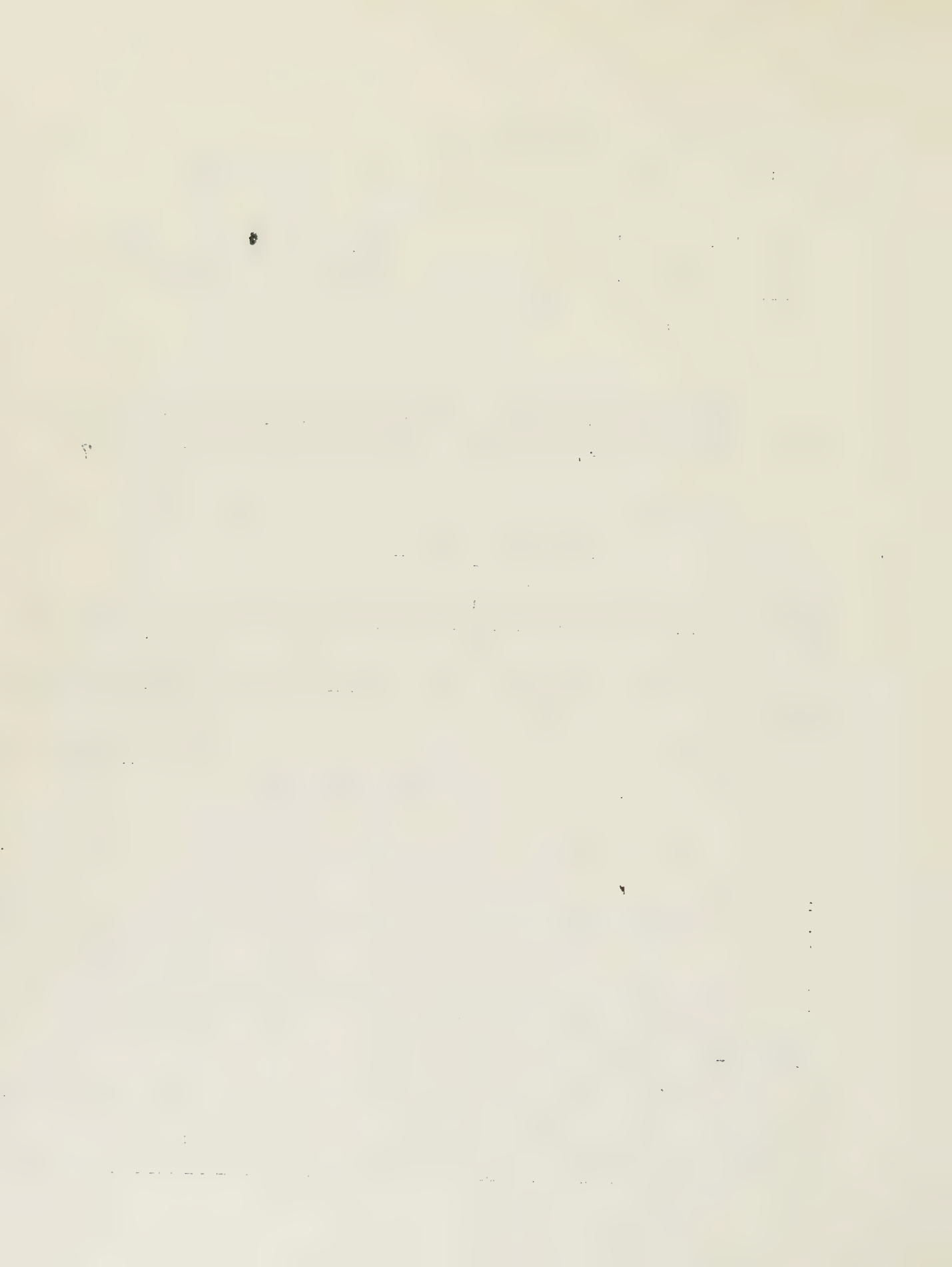


Nous avons rassemblé dans le tableau - III - les résultats infra-rouges en y incorporant ceux des produits 30 et 37.

- TABLEAU III -

Vibrations des composés R R' P(O) OR''

N°	R	R'	R''	Vib P=O	Vib(P)O-C	Vib CH ₃ -(P)
<u>28</u>	CH ₃	$\emptyset$	CH ₃	1239	1045	1306 et 898-883
<u>30</u>	C ₂ H ₅	$\emptyset$	C ₂ H ₅	1240-1219	1045-1025	
<u>66</u>	C ₂ H ₅	$\emptyset$	CH ₃	1240-1217	1030	
<u>67</u>	CH ₃	C ₄ H ₉	CH ₃	1230	1040	1300 et 873-910
<u>68</u>	C ₆ H ₁₁	C ₆ H ₁₁	CH ₃	1214-1186	1030	
<u>37</u>	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	1205	1035	



Sur les spectres de tous les produits obtenus, nous remarquerons la disparition de la bande d'absorption correspondant au groupement P-Cl (aux alentours de $500-510\text{ cm}^{-1}$).

Simultanément, on observe entre autres, l'apparition de la bande d'absorption due au groupement (P)-O-C, dans la région 1050 cm^{-1} . Ces deux modifications concomitantes permettent de dire que la transformation du chlorophosphinate en phosphinate s'est bien effectuée, en donnant un ester phosphinique pur.

Si l'emplacement de la vibration de la liaison P=O reste pratiquement le même pour les chlorophosphinates (tableau II) et pour les phosphinates (tableau III), on note cependant en accord avec ce que nous avons dit plus haut, une légère diminution de la fréquence d'absorption quand on passe des premiers aux seconds. De plus, on observe là encore, dans quelques cas, le dédoublement de cette bande.

Comme prévu, les vibrations correspondant au groupement $\text{CH}_3\text{-(P)}$ restent au même emplacement.

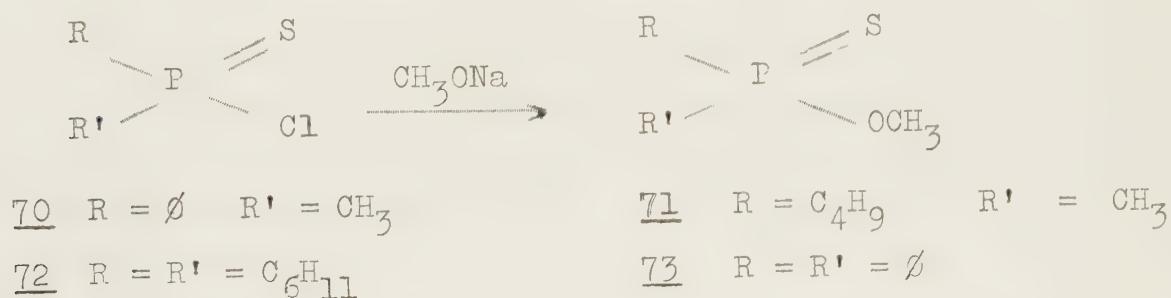
Les résultats infra-rouges déduits du tableau III permettent donc d'affirmer la pureté des produits, mais en outre ils appellent quelques remarques complémentaires.

En comparant les spectres infra-rouges des produits 30 et 66 d'une part, 67 et 37 d'autre part, on remarque que l'absorption du groupement P=O varie avec la nature des groupes alcoyles directement liés au phosphore. Par conséquent, on peut avancer que le radical alcoyle, responsable de cette liaison P-C, influe sur la position de l'absorption du groupement P=O.

Il reste maintenant à envisager l'absorption du groupement (P)-O-C. Pour ce groupement, nous pointerons uniquement l'absorption correspondant à la vibration de la liaison O-C qui, elle, est soumise directement aux effets résultant des groupements liés au carbone. En comparant les différentes données que nous avons à notre disposition, nous constatons que la position de cette absorption est sensiblement constante (1040 cm^{-1}), bien que l'atome de carbone, lié à l'atome d'oxygène, ne soit pas substitué ($\text{O}-\text{CH}_3$) ou soit monosubstitué ($\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$).

B - Substitution nucléophile sur les chlorothiophosphinates

Cette opération est techniquement menée de la même façon que dans le cas des chlorophosphinates. L'action du méthylate de sodium sur le produit chloré, conduit au thiophosphinate désiré. En effet, sachant que les produits thiono réagiraient moins facilement que leurs homologues oxygénés, l'augmentation de la température de réaction, ainsi que l'allongement du temps de reflux devaient pallier cette diminution de la réactivité et aboutir ainsi, avec des rendements comparables aux thiophosphinates.



Nous avons consigné dans le tableau - IV - les résultats infra-rouges.

- TABLEAU IV -

Vibrations des composés $RR'P(S)OCH_3$

N°	R	R'	Vib. P=S	Vib(P)-O-C	Vib. CH_3 -(P)
70	ϕ	CH_3	609	1031	1309 890 1294 880
71	C_4H_9	CH_3	593	1040	1292 894 906
72	C_6H_{11}	C_6H_{11}	625	1028	

Comme c'était le cas pour les phosphinates, sur les spectres infra-rouges des thiophosphinates, nous observons la disparition de la bande P-Cl, avec apparition de la bande du groupement (P)-O-C. Cela est un critère suffisant permettant de dire que la réaction d'alcoolyse s'est effectuée normalement.

Ici encore, la fréquence de la vibration P=S accuse un déplacement vers les basses fréquences, de l'ordre de 35 cm^{-1} lorsque l'on passe des chlorothiophosphinates aux thiophosphinates. Nous avons noté un déplacement analogue, mais beaucoup moins important, dans le cas des chlorophosphinates et des phosphinates.

L'examen des valeurs de l'absorption du groupement (P)-O-C montre qu'elles sont situées dans la même région que pour les phosphinates (environ 1035 cm^{-1}). Cela permet de penser que

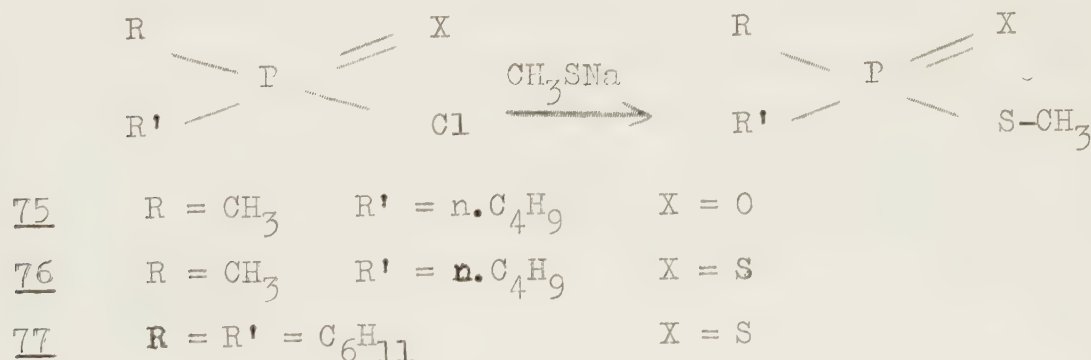


les groupements $P=O$ et $P=S$ n'ont aucune influence sur cette vibration, pas plus d'ailleurs que les deux groupements alcoyles liés à l'atome de phosphore. Nous pouvons conclure que la vibration $(P)-O-C$ n'est pas modifiée par les substituants de l'atome de phosphore.

Enfin, comme prévu, les absorptions dues au groupement $CH_3-(P)$ sont situées dans les mêmes régions que pour les phosphinates.

C. - Substitution nucléophile sur les chlorophosphinates et les chlorothiophosphinates, par un thiolate

Cette réaction de substitution fait intervenir le méthylmercaptan CH_3-SH , 74, car on pouvait comparer les produits obtenus avec les esters méthyliques déjà en notre possession. Cette opération se fait par l'intermédiaire du méthylthiolate de sodium et dans des conditions très voisines de celles des alcoolyses précédentes.



Nous donnons dans le tableau -V- les résultats infra-rouges concernant ces trois produits.

- TABLEAU V -

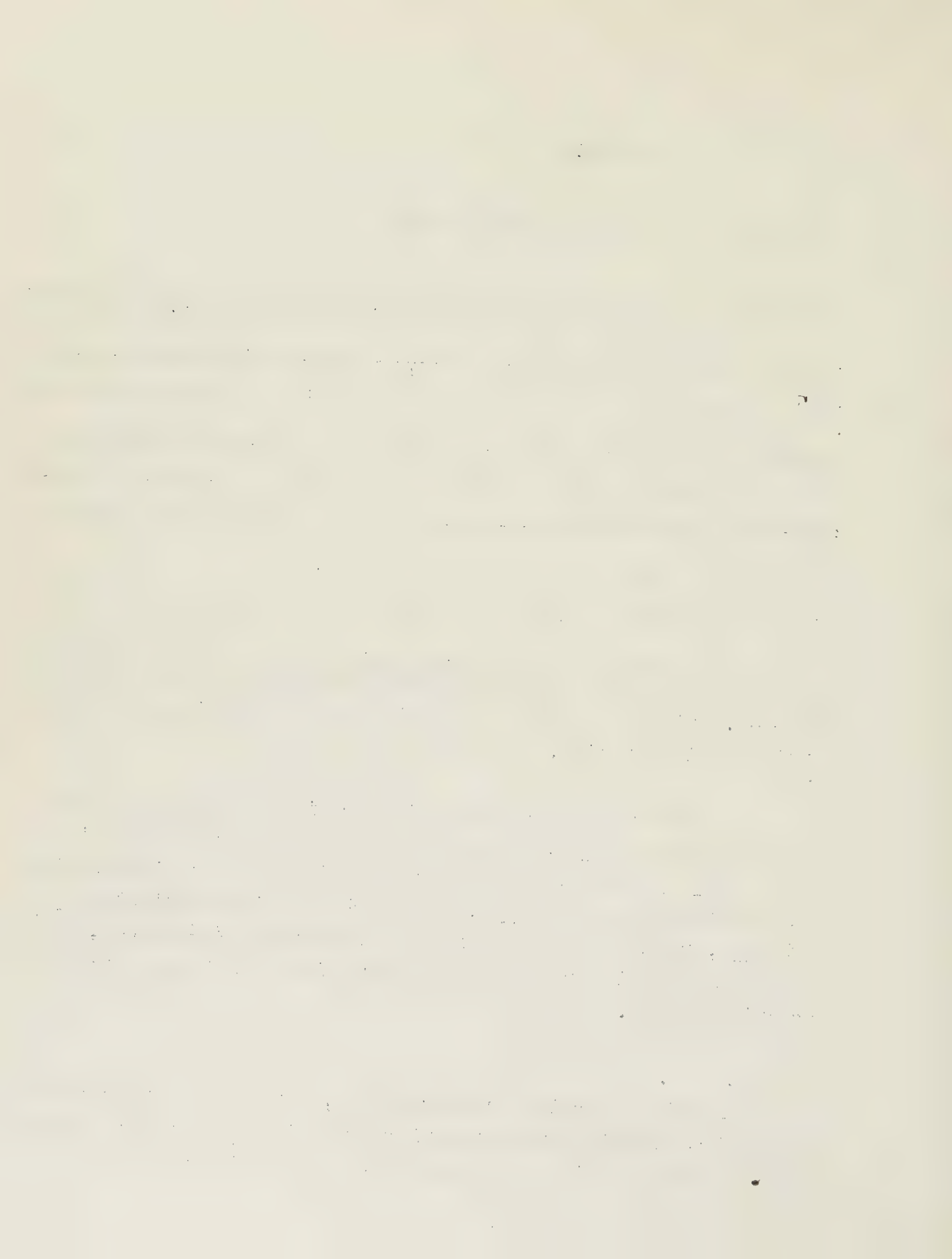
Vibrations des composés $RR'P(X)S-CH_3$

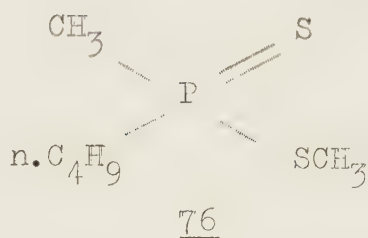
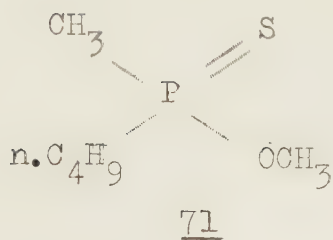
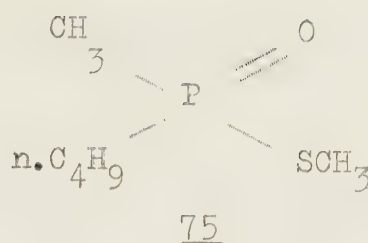
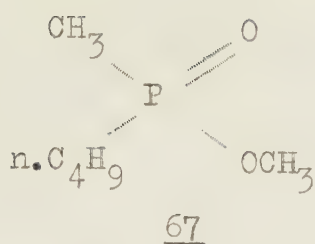
N°	R	R'	X	Vib P=X	Vib(P)-S-C	Vib $CH_3-(P)$
75	CH_3	n. C_4H_9	O	1192	491	1288 et 862-898
76	CH_3	n. C_4H_9	S	608	491	1288 et 870-900
77	C_6H_{11}	C_6H_{11}	S	640	516	

Ces résultats de spectrographie infra-rouge nous indiquent la disparition de la bande P-Cl et l'apparition de la vibration (P)-S-C, qui nous permettent de dire que la réaction de substitution a bien eu lieu.

L'emplacement des bandes d'absorption du groupement P=O pour le produit 75, et du groupement P=S pour les produits 76 et 77, montre, par rapport aux mêmes bandes d'absorption des chlorophosphinates 58, et des chlorothiophosphinates 61 et 64, un léger déplacement vers les basses fréquences, déplacement plus important pour les produits en P=O que pour les produits en P=S.

Avant de terminer ce paragraphe, nous allons comparer les quatre produits suivants qui représentent les quatre possibilités de substitution de l'oxygène par le soufre :





Tout d'abord :

- en comparant la fréquence $\text{P}=\text{O}$, dans les composés 67 et 75 on remarque qu'elle décroît lorsqu'on remplace le groupement $\text{O}-\text{CH}_3$ par $\text{S}-\text{CH}_3$ (1230 à 1192 cm^{-1}), ce qui s'explique fort bien par la différence d'effet inducteur entre $\text{O}-\text{CH}_3$ et $\text{S}-\text{CH}_3$.

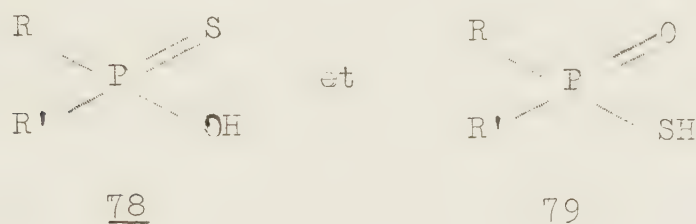
- en comparant les produits 71 et 76, on s'aperçoit que la fréquence $\text{P}=\text{S}$ reste au même emplacement (600 cm^{-1}), que l'on ait le groupement $\text{O}-\text{CH}_3$ ou $\text{S}-\text{CH}_3$.

- en rapprochant les produits 67 et 71, on observe que la fréquence $(\text{P})-\text{O}-\text{C}$ ne varie pas (1040 cm^{-1}). On arrive à une conclusion analogue pour la fréquence $(\text{P})-\text{S}-\text{C}$ (491 cm^{-1}) dans les composés 75 et 76.

- ce que l'on prévoyait pour la vibration $\text{CH}_3-(\text{P})$, est confirmé par l'expérience : les valeurs des deux absorptions ne sont pas modifiées.

D - Hydrolyse des chlorophosphinates et chlorothiophosphinates

On pouvait penser que par un processus analogue à celui de l'alcoolyse, l'action de l'eau ou de l'acide sulfhydrique SH_2 , en présence d'un accepteur d'acide chlorhydrique, sur les chlorothio- ou les chloro-phosphinates, conduirait à des acides thionophosphiniques 78 ou thiolo-phosphiniques 79, dont l'obtention permettrait une intéressante étude de structure des formes "thiono" ou "thiolo".



Cependant, on relève dans la littérature, que la réaction effectuée sur les dialcoylchlorophosphinates, avec l'hydrogène sulfuré, donne des dialcoylthiopyrophosphinates 80

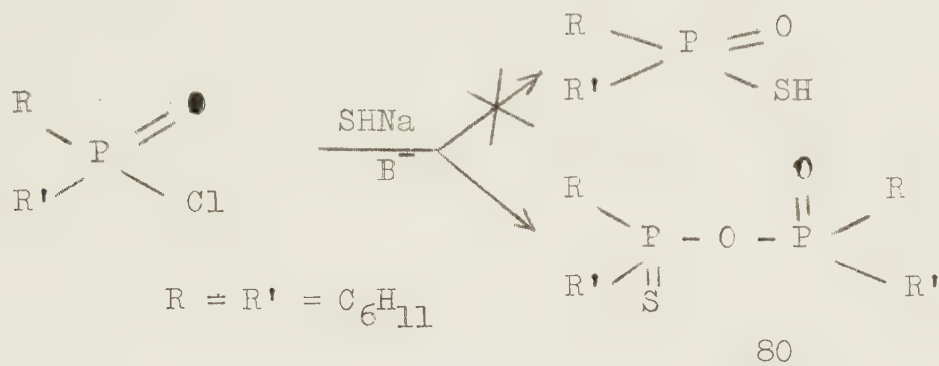


probablement par l'intermédiaire d'un sel d'ammonium quaternaire de l'acide thiophosphinique (78).

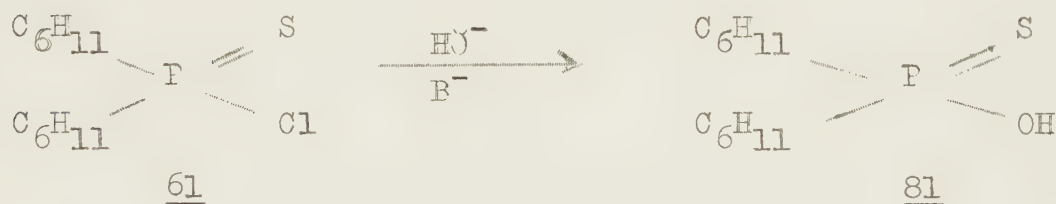
Nous avons repris cette réaction en partant du dicyclohexyl chlorophosphate ; et par action de SH_2 , nous avons effectivement obtenu un composé dont l'analyse correspond très bien au dicyclo-



hexylthiopyrophosphate 80 ($R = R' = C_6H_{11}$) et non au produit attendu.



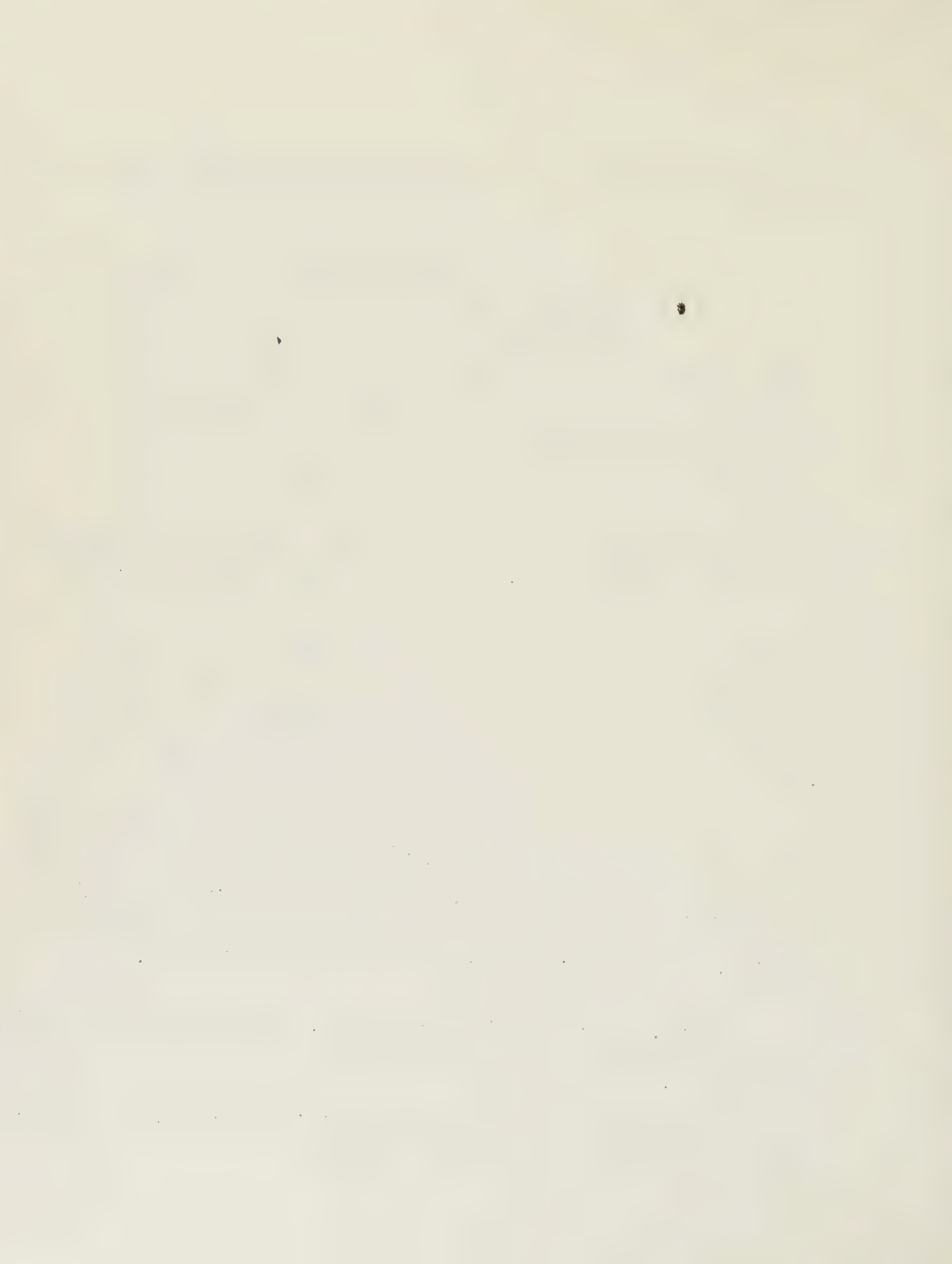
Par contre, l'action de l'eau sur le chlorure thiophosphinique 61 conduit, elle, à l'acide thionophosphinique 81 :



En effet, dans le spectre infra-rouge de ce composé, on observe une forte bande à 622 cm^{-1} correspondant à la vibration de valence du groupement $P=S$. De plus, dans la région de 1200 à 1300 cm^{-1} , on ne note que des absorptions de très faible intensité, qui ne peuvent appartenir à la vibration $P=O$.

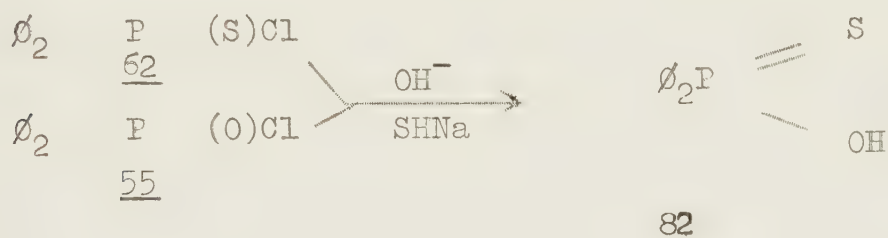
Enfin, une absorption très forte, entre 3100 et 3200 cm^{-1} , prouve la présence du groupement $(P)-OH$.

Ce sont là autant de preuves qui indiquent que le composé obtenu existe bien sous la forme "thiono".



En série diphénylphosphinique, nous connaissions déjà les résultats obtenus par CRAIG (21) au sujet des hydrolyses des chlorures d'acides diphénylphosphinique et diphénylthiophosphinique, ceci respectivement par le sulfure acide de sodium ou par la soude. Cet auteur signale avoir obtenu à partir de ces deux composés, un seul et même produit solide ($F = 137^{\circ}$) ; mais il ne donne pas sa formule développée et lui attribue comme formule brute celle indiquée ci-après : $\phi_2P(SOH)$ confirmée par l'analyse centésimale.

De notre côté, étant en possession des deux chlorures initiaux, nous avons pu refaire ces deux expériences qui nous ont conduits à des résultats similaires.



L'étude infra-rouge du composé obtenu par chacune de ces voies conduit à deux spectres identiques, sur lesquels nous observons l'absence d'une bande d'absorption, entre 1150 et 1300cm^{-1} , qui indique bien qu'il n'y a pas de groupement $P=O$.

Par contre, à 637 cm^{-1} , on relève l'absorption correspondant au groupement $P=S$.

Enfin, une bande large, mal découpée, située entre 3000 et 3200 cm^{-1} permet d'affirmer la présence d'un groupement $(P)-OH$.

De ces résultats, on peut donc déduire que le composé obtenu possède la structure "thiono" 82.

IV - Substitution nucléophile des chlorophosphinates et des chlorothiophosphinates, par les amines secondaires.

Nous avons fait quelques essais de substitution qui se décrivent schématiquement ainsi, l'amine utilisée étant aliphatique ou cyclique :



N°	R	R'	X	B
83	CH ₃	n.C ₄ H ₉	O	N(C ₂ H ₅) ₂
84	CH ₃	n.C ₄ H ₉	C	N C ₄ H ₈
85	C ₆ H ₁₁	C ₆ H ₁₁	O	N C ₄ H ₈
86	∅	∅	O	N C ₄ H ₈
87	C ₆ H ₁₁	C ₆ H ₁₁	S	N C ₄ H ₈
88	∅	∅	S	N C ₄ H ₈

Dans le tableau -VI- nous avons rassemblé les résultats infra-rouges.

- TABLEAU VI -

Vibrations dans les composés $RR'P(Y)X$

N°	R	R'	Y	X	Vib. P=X	Vib. $CH_3-(P)$
83	CH_3	C_4H_9	O	$N(C_2H_5)_2$	1205	1290
84	CH_3	C_4H_9	O	$N C_4H_8$	1230	1298
85	C_6H_{11}	C_6H_{11}	O	$N C_4H_8$	1202-1170	
87	C_6H_{11}	C_6H_{11}	S	$N C_4H_8$	636	

A l'examen de ces spectres, il s'avère que la vibration P-Cl est absente, ce qui permet de dire que les amidophosphinates recherchés ont bien été obtenus.

La vibration $P=O$ qui se situait à 1230 cm^{-1} , dans le cas des chlorures d'acides, a totalement disparu, faisant place à une bande d'absorption à 1205 cm^{-1} , qui correspond à la vibration $P=O$ dans les amidophosphinates. Cet abaissement est attribué aux électronégativités des substituants.

Cependant, dans le cas particulier du produit 84, on constate une anomalie déjà observée dans le cas des amidophosphonates (2), à savoir qu'à la diminution de fréquence observée ci-dessus,



se superpose un déplacement de la vibration $P=O$ vers les grandes fréquences, dû au groupement pyrrolidinique, ce qui amène cette bande à 1230 cm^{-1} .

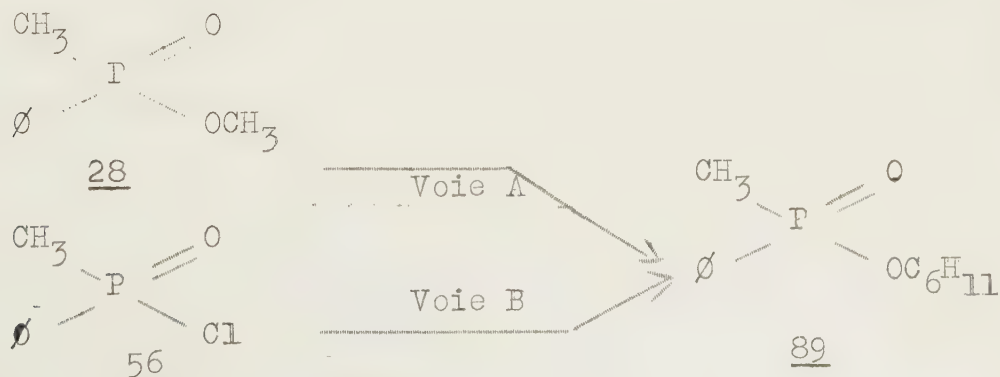
Comme attendu, la position de la bande d'absorption du groupement $CH_3-(P)$ est inchangée.

En ce qui concerne les composés soufrés, les résultats sont analogues :

- pas de vibration $P-Cl$
- déplacement de la vibration $P=S$ vers les faibles fréquences.

V - Transestérification

Pour appuyer ce que nous avons annoncé quant à l'ordre de réactivité du groupement sortant "X", dans les composés $R_2P(O)X$, nous avons réalisé une réaction de transestérification sur le méthylphénylphosphinate de méthyle 28, au moyen du cyclohexanol, de façon à obtenir le méthylphénylphosphinate de cyclohexyle 89, composé que nous pouvons également synthétiser par une réaction d'alcoolyse sur le méthylphénylchlorophosphinate 56



La réaction de transestérification, catalysée en présence d'alcoolate correspondant, a été conduite en présence d'un excès de cyclohexanol, à 158° (voie A).

L'alcoolyse est effectuée suivant la voie classique, par action du cyclohexanolate de sodium sur le méthylphénylchlorophosphate 56 (voie B).

Ces deux réactions conduisent au même composé, ce que montre le spectre infra-rouge. On a, en outre, la preuve que le composé obtenu par les deux voies est pur, car la bande de vibration du groupement P-Cl est totalement absente, donc la réaction (voie B) a été complète.

On remarque, toutefois, que selon les prévisions, le rendement en 89 décroît, lorsqu'on passe du chlorophosphate 56, au phosphinate 28.

TROISIEME PARTIE

PARTIE EXPERIMENTALE

- les spectres Raman des liquides purs ont été enregistrés directement au moyen d'un spectrographe HILGER et WATTS E 612
- Les spectres infra-rouges ont été pris entre 4000 et 700 cm^{-1} , au moyen d'un spectromètre PERKIN-ELMER 221, à double faisceau muni d'un réseau et d'un prisme en chlorure de sodium, et, entre 700 et 400 cm^{-1} , au moyen d'un appareil PERKIN-ELMER 21 à double faisceau équipé d'un prisme en bromure de potassium. Pour un même composé, ont été relevés le spectre du film liquide et les spectres des solutions dans le tétrachlorure de carbone (entre 4000 et 800 cm^{-1}) et dans le sulfure de carbone (entre 1200 et 400 cm^{-1}). La précision des pointés varie de 2 et 5 cm^{-1} .
- les points de fusion ont été mesurés en capillaire et non corrigés.

PREPARATION DE L'ACIDE DICYCLOHEXYLPHOSPHINEUX 1

A une solution de bromure de cyclohexylmagnésium constituée à partir de 440 g (2,7 m) de bromocyclohexane et de 62 g (2,5 atg) de magnésium dans 800 cc d'éther anhydre, on ajoute goutte à goutte, en agitant, 194 g (1 m) de phosphite de dibutyle dilués dans 200 cc d'éther anhydre.

L'addition est réglée de façon à maintenir un léger reflux et dure environ 1h,30. Quand on a ajouté la moitié de la solution de phosphite, le milieu réactionnel devient pâteux, ce qui nécessite un apport supplémentaire de 300 cc d'éther anhydre.

On porte ensuite au reflux pendant 1 h, puis on laisse refroidir et on hydrolyse à froid par ajout d'une solution aqueuse d'acide sulfurique à 30 %, jusqu'à obtention de deux couches limpides. On décante et on extrait les eaux à l'éther. Les couches organiques sont réunies et lavées successivement avec 3 x 300 cc d'eau, 3 x 300 cc de CO_3Na_2 à 10 % et enfin 3 x 300 cc d'eau. La solution étherée est séchée sur sulfate de sodium et l'éther est chassé au bain-marie. Le résidu, transvasé dans un claisen, est porté progressivement jusqu'à 160-170° sous 20 mm de Hg de façon à éliminer les composés qui ne seraient pas entrés en réaction. A cette température plus rien ne distille. Le contenu du claisen précipite par refroidissement. On recristallise 1 dans un mélange éther de pétrole-benzène.

R = 60 % à partir du phosphite de dibutyle
F = 76°

Analyse : $C_{12}H_{23}OP$: Cal % : C 67,29 H 10,75
Tr : 67,13 10,89

IR : $\nu(P-H)$ = 2280 cm^{-1}
 $\nu(P-O)$ = 1172 et 1207 cm^{-1}

PREPARATION DE L'ACIDE DIPHENYLPHOSPHINIQUE 2

Dans un ballon de 3 litres à trois tubulures muni d'un réfrigérant, d'un agitateur et d'une ampoule à brome, on introduit 77 g (0,5 m) d'oxychlorure de phosphore et 400 cc d'éther anhydre.

Par l'ampoule à brome, on ajoute une solution de pyridine anhydre constituée par 40 g (0,5 m) de pyridine et 100 cc d'éther anhydre. L'addition se fait avec un léger reflux pendant qu'un précipité blanc prend naissance au sein du milieu réactionnel. Il n'est pas nécessaire de refroidir.

Ensuite, à température ambiante, on ajoute la solution étherée de bromure de phénylmagnésium préparée, au préalable, à partir de 60 g (2,5 atg) de magnésium et 430 g (2,7 m) de bromobenzène. La réaction est fortement exothermique et l'on doit conduire l'addition lentement. Vers le milieu de cette opération, le mélange devient pâteux. Pour conserver une agitation homogène, il est nécessaire d'ajouter 500 cc d'éther anhydre. Lorsque l'addition est terminée, le mélange réaction-

nel est porté au reflux pendant 3 heures. On laisse reposer une nuit.

On traite ensuite par ClH 10 % et de la glace pilée. On doit refroidir énergiquement. Lorsque le pH est acide, la solution se sépare en deux couches distinctes entre lesquelles se sépare un précipité jaune-pâle qui est l'acide 2 brut. Il est insoluble dans l'eau et peu soluble dans l'éther. Le précipité est séparé par filtration. La couche aqueuse est décantée. La couche éthérée est concentrée au bain d'eau. Le résidu qui est de l'acide 2 est ajouté au précipité précédent.

L'acide essoré est recristallisé dans l'alcool éthylique et le benzène.

R = 65 %

F = 190-191°

Analyse : $C_{12}H_{11}O_2P$: Cal % : C 66,05 H 5,04
Ir : 66,33 5,48

Remarques :

1°) Le point délicat de l'opération est de maintenir une bonne agitation du milieu réactionnel, d'abord au cours de l'addition, et ensuite pendant le temps de reflux. Le fait d'ajouter 500 cc d'éther anhydre n'est pas toujours suffisant et l'augmentation de cette quantité est aussi sans effet, car le précipité n'est ni soluble ni désagrégé par l'éther.

Nous avons trouvé que la meilleure façon d'opérer était de démarer la réaction avec une agitation très rapide, dont

le but est de diviser au maximum le précipité qui se forme. Cette condition, ajoutée à la dilution du milieu, simplifie de façon appréciable l'opération.

2°) La recristallisation de l'acide 2 est parfois difficile. Pour cela, passer de l'acide brut à son sel de sodium au moyen d'une solution de soude à 10 %. Laver le sel de sodium avec du benzène pour éliminer l'oxyde de triphénylphosphine. Repasser ensuite à l'acide 2 par addition de ClH 10 %. Recristalliser dans le benzène-éthanol

PREPARATION DE L'ACIDE METHYLEBUTYLPHOSPHINIQUE 7

Dans un ballon de 3 litres à trois tubulures, surmonté d'un réfrigérant, d'un agitateur et d'une ampoule à brome, on introduit 66 g (0,5 m) de dichlorure de méthane phosphonyl 8, dissous dans 500 cc d'éther anhydre. Par l'ampoule à brome, on ajoute 30,5 g (0,5 m) de pyridine, dilués dans un égal volume d'éther anhydre. L'addition se fait goutte à goutte avec un léger reflux. Il se forme au fur et à mesure de l'addition un précipité blanc, peu abondant. Lorsque cette opération est terminée on agite pendant 30 minutes environ.

A ce mélange, on ajoute par l'ampoule à brome, la solution étherée de butylmagnésium préparée à partir de 13 g (0,5 atg) de magnésium et de 75 g (0,55 m) de bromure de butyle. Cette addition est très exothermique. On doit refroidir le ballon à 0° par un mélange glace et eau.

Vers le milieu de l'addition il est nécessaire de rajouter 800 cc d'éther anhydre car la masse réactionnelle

devient de plus en plus pâteuse, à tel point que l'agitateur ne peut plus opérer.

Lorsque l'addition est terminée, on porte au reflux pendant 3 heures et on laisse ensuite au repos pendant une nuit.

On hydrolyse ensuite par de l'eau et de la glace pilée, en ayant soin de refroidir le ballon énergiquement avec de la saumure. Cette hydrolyse se fait dans le ballon réactionnel car il est impossible de sortir le complexe qui est agglutiné sur la paroi du ballon de réaction. Vers la fin de l'hydrolyse, le précipité est presque tout dissous. Pour rendre le milieu limpide, on ajoute alors quelques cm³ d'acide chlorhydrique. On décante la couche aqueuse. La couche éthérée est lavée avec 10 cc de soude à 10 %, et ceci par trois fois. Ces eaux de lavage sont jointes à la phase aqueuse et cette dernière est portée à un pH basique par addition de la quantité suffisante de soude à 10 %. A ce moment là, le précipité floconneux qui s'était formé au début de l'addition de soude a disparu. Laver ensuite par trois fois cette solution basique avec 200 cc d'éther.

On repasse ensuite en milieu acide par ClH 30 %, en refroidissant. Lorsque le pH est acide, on obtient une seule couche limpide. On laisse reposer et une couche huileuse se décante et vient à la surface. C'est une partie de l'acide 7 brut ; l'autre partie, non moins importante, se trouve dissoute dans la phase aqueuse.

On décante et on extrait les eaux avec 3 fois 50 cc de benzène, puis avec 3 fois 50 cc d'un mélange benzène-butanol (50/50), et enfin on termine par une extraction au butanol pur.

Ces différentes extractions se font en milieu relargué par le chlorure de sodium.

On joint les différentes parties organiques, ainsi que l'acide brut déjà séparé, et on chasse sous vide et au bain-marie les solvants, ainsi que l'eau entraînée. Le chlorure de sodium entraîné précipite au fur et à mesure que sa concentration augmente. On chasse ainsi le maximum d'eau. On reprend par l'acétone qui précipite encore le chlorure de sodium. On filtre sur un verre fritté de porosité n°3, puis chasse l'acétone. En principe, il ne reprécipite plus de ClNa .

Le produit distille sous un vide très poussé.

$$\begin{aligned} R &= 62 \% \\ E_{b_{0,01}} &= 180-190^{\circ} \end{aligned}$$

Remarques -

1°) Lors de l'addition du magnésien, il faut choisir une ampoule à brome avec un robinet à grosse voie, car la magnésie qui se forme par hydratation du réactif, obstrue le passage et interrompt l'addition.

2°) L'acétone est utilisée pour reprendre le résidu, car le chlorure de sodium est très peu soluble dans ce solvant.

3°) On peut purifier une petite fraction de l'acide 7 en agitant un ou deux grammes avec de l'éther de pétrole. Il se forme deux couches. La couche éthérée est séparée et concentrée. Au repos et à froid (-5°), l'acide 7 recristallise. On ne peut prendre un point de fusion correct, car il fond à température ambiante.

La préparation des acides 8, 9, 10, et 11 se fait de la même manière.

Acide 8 : Rendement : 10 %
 $Eb_{0,01} = 170^{\circ}$

Acide 9 : Rendement = 15 %
 $Eb_{0,01} = 170^{\circ}$

Acide 10 : Rendement = 13 %
 $Eb_{0,01} = 180^{\circ}$

Acide 11 : Rendement = 62 %
 $Eb_{0,01} = 200^{\circ}$

PREPARATION DE LA BUTYLDICHLOROPHOSPHINE 19

Cette opération se fait en deux stades.

Premier stade

Dans un ballon de 1 litre à trois tubulures muni de l'appareillage conventionnel, on prépare le réactif de Grignard à partir de 12 g (0,5 atg) de magnésium, 75 g (0,55 m) de bromure de butyle et 300 cc d'éther anhydre. On ajoute ensuite, lorsque le magnésium a disparu, 50 g de chlorure de cadmium séché à l'étuve pendant 3 heures à la température de 150° , et réduit en poudre. Cette addition est conduite assez rapidement, tout en refroidissant énergiquement. Lorsque l'addition est terminée, on agite pendant 1 heure à la température ambiante.

Deuxième stade

Dans un ballon de 2 litres à trois tubulures, muni d'un agitateur, d'un réfrigérant, d'une fourchette avec bouchon et entrée d'azote, on place 82 g (0,6 m) de trichlorure de phosphore et 100 cc d'éther anhydre. On ajoute alors l'organocadmien par petites portions, tout en refroidissant énergiquement. La température ne doit pas être supérieure à -20° à l'intérieur du ballon. Cette addition est conduite assez rapidement pour être terminée en 1/2 heure. On laisse revenir à la température ambiante et l'on porte ensuite au reflux modéré pendant deux heures, durée au bout de laquelle on arrête le chauffage et l'agitation.

Après une nuit de repos, on filtre sur verre fritté de porosité n°2. L'éther est chassé et le produit distillé sous azote.

Rendement : 45 %

Eb = $160^{\circ}/760$ mmHg

$85^{\circ}/50$ mmHg

I.R. : $\nu(\text{P-Cl}) = 492 \text{ cm}^{-1}$

Remarque -

L'addition de l'organocadmien ne peut se faire par l'ampoule à brome car il a une consistance trop pâteuse. On doit l'ajouter directement dans le ballon en enlevant le bouchon de la fourchette. Cette addition doit être rapide pour éviter au maximum de mettre les produits de la réaction en contact avec l'atmosphère.

Les dichlorophosphines 13 et 18 se préparent de la même façon et suivant le même mode opératoire que 19.

Ethyl dichlorophosphine 13

Rendement : 30 %

$E_b 760 = 112^\circ$

I.R. : $\nu(\text{P-Cl}) = 492 \text{ cm}^{-1}$

Raman : $\nu(\text{P-Cl}) = 480 \text{ et } 502 \text{ cm}^{-1}$

Propyl dichlorophosphine 18

Rendement : 45 %

$E_b 760 = 134^\circ$

I.R. : $\nu(\text{P-Cl}) = 492 \text{ cm}^{-1}$

ESTERIFICATION DE 19 PAR LE METHANOL

Dans un ballon de 500 cc à trois tubulures, muni de l'appareillage classique et d'une entrée d'azote, on place 40 g (0,25 m) de produit 19 en solution dans 50 cc d'éther anhydre. Par l'ampoule à brome, on ajoute une solution constituée de 16 g (0,5 m) de méthanol, 50 g (0,5 m) de triéthylamine et 250 cc d'éther. Ces trois constituants doivent être anhydres. Pendant l'addition, la température intérieure du ballon est maintenue entre -5 et 0° . Quand l'addition est terminée, on enlève le bain de saumure et on continue l'agitation pendant 2 heures. Toutes ces opérations sont faites sous un courant d'azote.

On filtre ensuite rapidement le chlorhydrate sur un verre fritté de porosité n°2. Il passe toujours une petite quantité de précipité que l'on doit éliminer en repassant la solution sur le même verre fritté dont les pores ont été colmatés par la filtration précédente. Ne pas chercher à éliminer systématiquement le précipité.

L'éther est chassé au bain d'eau et le produit distillé sous vide et sous atmosphère d'azote.

Au début de la distillation, il se dépose à l'intérieur de la colonne de distillation un peu de chlorhydrate, car ce dernier, légèrement soluble dans l'éther, est entraîné au cours de la filtration. Le produit final a un point d'ébullition de :

$$Eb_{20} = 60^{\circ}$$

Nous avons vu, dans la première partie, que le produit ainsi obtenu n'est pas celui que l'on attendait. Il en est de même dans le cas de l'estérification de 13 et 18.

PREPARATION DE LA PHENYLDICHLOROPHOSPHINE 17

Dans un ballon de 3 litres à trois tubulures, muni d'un agitateur, d'un réfrigérant et d'une fourchette portant une ampoule à brome et une entrée d'azote, on introduit successivement 1000 g de trichlorure de phosphore, 200 g de benzène anhydre 350 g de chlorure d'aluminium. Ces différentes additions se font sans précautions, dans un appareillage sec.

On agite et on porte au reflux pendant 3 heures. Il se produit un fort dégagement de ClH , ce qui nécessite d'opérer sous hotte. On laisse ensuite revenir à la température ambiante et, en refroidissant avec un mélange glace-sel, on procède à l'addition de 210 g de pyridine anhydre.

Le résultat de cette opération donne un liquide foncé, relativement limpide, qui se solidifie dès que la température descend au dessous de 60° . On porte à un léger reflux pendant trois heures tout en agitant énergiquement.

Après ce temps-là, sans laisser refroidir, on distille sous vide dans le ballon réactionnel, en adaptant une colonne Vigreux. Le vide sous lequel on opère doit être compris entre 5 et 10 mm. On recueille tout ce qui passe jusqu'au moment où la masse devient trop pâteuse.

La redistillation permet de séparer 17.

Rendement : 50-55 %

$\text{Eb}_{25} = 100-110^\circ$

Raman : $\nu(-\text{P Cl}_2) = 453 \text{ et } 500 \text{ cm}^{-1}$

Remarque -

La masse restant dans le claisen est assez volumineuse. La destruction de celle-ci demande d'opérer en prenant des précautions, car elle est très réactive. Il faut la détruire par apport de petites quantités d'eau et opérer à l'extérieur. En opérant trop rapidement, on risque d'avoir des projections dangereuses et même parfois inflammation.

PREPARATION DU DIMETHYLPHENYLPHOSPHINITE 27

Dans un ballon de 1 litre à trois tubulures, muni de l'appareillage conventionnel (réfrigérant, ampoule à brome, agitateur, fourchette et entrée d'azote), on place 90 g (0,5m) de phényldichlorophosphine 17 et 400 cc d'éther anhydre. Par l'ampoule à brome, on ajoute une solution constituée par 32 g (1 m) de méthanol anhydre, 79 g (1 m) de pyridine anhydre et 100 cc d'éther.

Cette addition se fait à la température de -10° à l'intérieur du ballon. Lorsque l'addition est terminée, on agite encore pendant 2 heures à la température ambiante. On filtre ensuite le chlorhydrate formé ; l'éther est chassé au bain d'eau.

Le résidu est repris dans un claisen et distillé sous vide et atmosphère d'azote. On recueille ainsi deux fractions dont les points d'ébullition correspondent aux deux isomères 27 et 28.

Pour 27

Rendement = 40 %

$E_{b_{20}} = 110^{\circ}$

I.R. : $\nu(\text{P-O-C}) = 1.050 \text{ et } 1.021 \text{ cm}^{-1}$

Pour 28

Rendement = 25 %

$E_{b_{20}} = 155^{\circ}$

I.R. : $\nu(\text{P=O}) = 1.239 \text{ et } 1.185 \text{ cm}^{-1}$

$\nu(\text{P-O-C}) = 1.045 \text{ cm}^{-1}$

Remarque :

Cette réaction d'isomérisation se fait au cours de la distillation, simplement par chauffage. Elle n'est pas gênante, car l'isomère obtenu est le produit que l'on attend de l'étape suivante.

PREPARATION DU PHENYLMETHYLPHOSPHINATE DE METHYLE 28

Dans un flacon "PYREX" de forte épaisseur, fermant hermétiquement par l'intermédiaire d'un galet de verre et d'un joint de téflon, et d'une contenance de 1 litre, on place 40 g (0,25 m) de produit 27 et 2 g d'iodure de méthyle. On ferme rapidement et la réaction démarre presque aussitôt. Le vase devient chaud ; il se produit un ruissellement sur la paroi intérieure du flacon. Il n'est pas nécessaire de refroidir. Sans laisser revenir à la température ambiante, on chauffe ensuite le vase pendant 4 heures à 140-150°. Ce chauffage ne fait que terminer la réaction. On recueille ensuite le liquide dans un claisen et on distille.

Rendement = 98 %

$E_{b_{20}} = 155^{\circ}$

Le spectre I.R. est superposable avec celui obtenu précédemment.

Remarques :

En principe, avec les quantités indiquées ci-dessus, la réaction est conduite normalement. Si l'on augmente les proportions des réactants, il est nécessaire de refroidir le tube

à -10° avant l'introduction de l'iodure de méthyle. On laisse ensuite revenir à la température ambiante avant de commencer le chauffage. En procédant de cette manière, nous n'avons enregistré aucun échec. Le rendement de l'opération a toujours été aussi bon.

PREPARATION DU DIETHYLPHENYLPHOSPHINITE 29

Identique à celle de 27 et l'on note également la formation du produit isomère 30 au cours de la distillation.

Pour 29 Rendement = 45 %
 $E_{b_{18}} = 118^{\circ}$
 I.R. : ν (P-O-C) : 1055 et 1031 cm^{-1}

Pour 30 Rendement = 25 %
 $E_{b_{18}} = 160^{\circ}$
 I.R. : ν (P=O) : 1240 et 1219 cm^{-1}
 ν (P-O-C) : 1045 et 1025 cm^{-1}

PREPARATION DU PHENYLETHYLPHOSPHINATE D'ETHYLE 30

Identique à celle de 28

Rendement = 98 %
 $E_{b_{18}} = 160^{\circ}$

Hydrolyse acide

Dans un ballon de 500 cc à une tubulure, surmonté d'un réfrigérant, on place 100 g (0,6 m) de 28 et 150 cc de ClH. On porte au reflux pendant 2 heures. Il se produit un abondant dégagement de ClH. L'eau chassée, l'acide cristallise directement. On recristallise dans l'éthanol.

R = 85 %

F = 131-132° (éthanol)

Analyse : $C_7H_9O_2P$:	Calc % :	C	53,90	H	5,9
	Tr	:	53,7		6,0

Hydrolyse alcaline

Dans un ballon de 500 cc à une tubulure, muni d'un réfrigérant, on place 100 g (0,6 m) de 28 et 200 cc d'une solution de soude à 20 %. On remarque un léger échauffement lorsqu'on mélange les deux réactants. On chauffe à 100° environ pendant 2 heures. Après refroidissement, on acidifie lentement jusqu'à obtention d'un pH acide. L'eau est chassée par distillation et, au fur et à mesure de l'opération, le chlorure de sodium précipite, ce qui nécessite une filtration lorsqu'il devient trop abondant.

En fin d'opération, l'acide précipite en entraînant du ClNa. Recristallisé il offre les mêmes caractéristiques que l'a-

cide obtenu par hydrolyse acide.

R = 80 %

F = 131-132° (éthanol)

PREPARATION DE L'ACIDE PHÉNYLETHYLPHOSPHINIQUE 32

Préparation identique à celle de 31

Seule la méthode d'hydrolyse par voie acide a été utilisée.

R = 80 %

F = 75° (benzène-éthanol)

Analyse : Cal % :	C	56,4	H	6,4
Tr. :		56,01		6,2

PREPARATION DU TRIETHYLPHOSPHITE 33

Dans un ballon de 2 litres à trois tubulures, muni de l'appareillage suivant : agitateur, ampoule à brome, réfrigérant et arrivée d'azote, on place 69 g (1,5 m) d'éthanol anhydre, 118 g (1,5 m) de pyridine anhydre et 500 cc d'éther également anhydre.

On ajoute par l'ampoule à brome 70 g (0,5 m) de trichlorure de phosphore dissous dans 500 cc d'éther anhydre. Cette addition se fait en refroidissant le ballon à 0°. On laisse ensuite l'agitation pendant 2 heures à la température ambiante. On filtre et on chasse. On distille ensuite le produit sous azote.

Rendement = 70 %

$Eb_{20} = 60^{\circ}$

I.R. : $\nu(OC_2H_5)$: 1158 (m) 1025 (FF) 912 cm^{-1} (FF)
 $\nu P-O-C$: 740 cm^{-1} (F) milieu de bande en pur.

PREPARATION DU DIETHYLBUTYLPHOSPHONITE 34

Dans un ballon de 1 litre à trois tubulures, muni d'un agitateur, d'une apoule à brome, d'un réfrigérant et d'une arrivée d'azote, on place 83 g (0,5 m) de triéthylphosphite 33, en solution dans 200 cc d'éther anhydre.

En agitant, on ajoute une solution de bromure de butylmagnésium, préparée à partir de 12 g (0,5 atg) de magnésium, de 86 g (0,55 m) de bromure de butyle et de 200 cc d'éther anhydre. On refroidit le ballon pendant l'addition, de telle sorte que la température intérieure ne dépasse pas 0° .

Lorsque l'addition est terminée, en arrêtant l'agitation, on observe la présence de deux couches liquides. La couche inférieure, de couleur grise, est visqueuse, la couche supérieure est incolore ou très légèrement blanchâtre.

On agite et on porte au reflux de l'éther pendant 1 heure. On laisse ensuite reposer pendant 4 heures, tout en maintenant un courant d'azote. Au bout de^{ce} temps-là, la couche supérieure est devenue bleue, très limpide.

On décante et la couche éthérée (bleue) est concentrée sous vide. Il reste un résidu liquide, mélangé à un précipité

blanc, que l'on filtre rapidement sur un verre fritté de porosité n°3. Le précipité est lavé avec quelques cc d'éther anhydre.

Le filtrat est distillé sous azote, très rapidement, sans séparer de fractions. La redistillation sous azote donne le produit attendu.

Rendement = 65 %

$Eb_{20} = 78^{\circ}$

I.R. : $\sqrt{P-C}$ et $P-O-C$: 725 cm^{-1} FF
 800 cm^{-1} mal découpées

$\sqrt{O-C_2H_5}$: 1158 (m) , 1025 cm^{-1} (FF)

Remarques :

1°) Il est important d'utiliser la quantité théorique de triéthylphosphite 33 , pour éviter que la fraction qui n'est pas entrée en réaction soit trop abondante. La température d'ébullition de ce dernier est très voisine du phosphonite, et de ce fait la séparation ne serait pas totale.

2°) La première distillation doit être menée très rapidement, car on remarque en fin de distillation un résidu de couleur rouge-orangée, dont l'importance est fonction de la durée du chauffage. Lors de la redistillation, on constate que ce résidu est quasiment inexistant.

A la fin de toutes les distillation, il est obligatoire de laisser refroidir le claisen avant de couper le vide.

PREPARATION DU BUTYLTHIOPHOSPHONATE DE DIETHYLE 35

Dans un ballon de 500 cc à trois tubulures, muni d'un agitateur, d'un réfrigérant et d'une arrivée d'azote, on place 17,8 g (0,1 m) de diéthylbutylphosphonite 34 en solution dans 150 cc de benzène anhydre.

En agitant, on ajoute par petites portions 5 g de soufre en fleur(excès). Les 3/4 de cette quantité de soufre sont absorbés immédiatement. Cette opération est exothermique. On porte au reflux pendant 2 heures pour parfaire la réaction. Après ce temps-là, il doit nécessairement rester du soufre en suspension.

On laisse revenir à température ambiante et on filtre ensuite l'excès de soufre, avant de chasser le benzène et de distiller le produit.

Rendement = 72 %

E_b₂₀ = 125°

I.R. : ν (P = S) : 623 (inflexion), 606 cm⁻¹ (F)

ν P-O-C₂H₅: 1158 (m), 1026 (FF), 950 cm⁻¹ (FF)

ν (P-C) et P-O-C : 780 cm⁻¹, centre de bandes mal découpées.

PREPARATION DU THIOPHOSPHATE DE TRIETHYLE 36

Préparation analogue à celle du produit 35, mais à partir du triéthylphosphite 33.

Rendement = 70 %

E_b₂₀ = 110°

I.R. : $\nu(\text{P})-\text{OC}_2\text{H}_5$: 1158 (m), 1025 (FF), 961 cm^{-1} (FF)
 $\nu(\text{P}-\text{O}-\text{C})$: 817 cm^{-1} (FF), 784 cm^{-1} (FF) inflexion
 $\nu(\text{P}=\text{S})$: 636 (F), 615 cm^{-1} (F)

PREPARATION DU BUTYLETHYLPHOSPHINATE D'ETHYLE 37

Même mode opératoire que pour les produits 28 et 30

Rendement = 97 %

$\text{Eb}_{20} = 121^\circ$

I.R. $\nu(\text{P}=\text{O})$: 1205 (FF), 1240 cm^{-1} (m)
 $\nu(\text{P})-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$: 1160 (m), 1035 cm^{-1} (FF)
 $\nu(\text{P}-\text{C})$: 790 cm^{-1} (FF)

PREPARATION DE L'ACIDE BUTYLETHYLPHOSPHINIQUE 38

Même mode opératoire que pour les produits 31 et 32

Rendement = 70 %

$\text{Eb}_{0,01} = 205^\circ$

PREPARATION DU DICHLOROPHOSPHITE D'ETHYLE 41

Dans un ballon de 1 litre à une tubulure, surmonté d'un réfrigérant, on introduit successivement 137,5 g (1 m) de tri-chlorure de phosphore et 166 g (1 m) de triéthylphosphite 33.

Ce mélange est porté à l'ébullition pendant 1 h., 30. On laisse ensuite au repos, à la température ambiante, pendant une heure. Le mélange est distillé et le produit isolé.

Rendement = 40 %

$E_{b_{760}} = 117^{\circ}$

I.R.: $\sqrt{P-Cl}$: 501 (FF), 455 cm^{-1} (F)
 $\sqrt{(P)-O-C}$: 1018 cm^{-1} (F)
 $\sqrt{P-O-(C)}$: 734 cm^{-1} F

Raman :

$\sqrt{P-Cl}$: 498 (FF), 449 cm^{-1} (F)
 $\sqrt{(P)-O-C}$: 1015 cm^{-1} (F)
 $\sqrt{P-O-(C)}$: 736 cm^{-1} (F)

Remarque :

On isole également un deuxième produit, qui est le chloro-phosphite de diéthyle 40 :

Rendement = 20 %

$E_{b_{760}} = 153^{\circ}$

Dans un ballon de 2 litres à trois tubulures, muni d'un agitateur, d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et d'une arrivée d'azote, on place 62 g (1 m) de glycol éthylnique en solution dans 500 cc de chloroforme anhydre. Le mélange est refroidi par de la saumure.

On agite fortement, et par l'ampoule à brome on ajoute 137 g (1 m) de trichlorure de phosphore dissous dans 300 cc de chloroforme anhydre. L'addition est exothermique. Quand cette opération est terminée, on agite pendant 3 heures à température ambiante. Le solvant est ensuite chassé sous vide partiel (250mm environ). Le produit est ensuite distillé sous azote.

Rendement = 45 %

$Eb_{30} = 60-65^{\circ}$

I.R. : ν_{P-Cl} : 464 cm^{-1}
 $\nu(P)-O-C$: 1163 (m), 1000 (FF), 915 cm^{-1} (F)
 $\nu P-O-(C)$: 798 (F), 750 cm^{-1} (F)

Remarque :

Très souvent une seconde distillation est nécessaire, car on remarque après repos un précipité qui se dépose

Dans un ballon de 1 litre à trois tubulures, muni d'un agitateur, d'une ampoule à brome, d'un réfrigérant et d'une

arrivée d'azote, on place 32 g (0,25 m) de chlorophosphite d'éthylène 42, et 200 cc d'éther anhydre. Cette solution est refroidie à -10° par un mélange glace-sel. En agitant, on ajoute lentement une solution de bromure de méthylmagnésium préparée à partir de 6 g (0,25 atg) de magnésium et de 200 cc d'éther anhydre.

Lorsque l'addition est terminée, on agite à température ambiante pendant 2 heures et on laisse ensuite reposer 10 heures environ.

La couche éthérée est alors séparée du précipité et concentrée sous vide. Il reste un résidu solide, peu important (1 g environ) et non distillable. Il est soluble dans le benzène et réagit avec l'eau. Ce résidu n'est pas le produit attendu.

ESSAI DE SYNTHÈSE DU BUTYLPHOSPHITE D'ÉTHYLENE 44

La préparation a été recommencée en faisant intervenir le bromure de butylmagnésium, mais les résultats obtenus sont identiques. De plus, en opérant à -25° , dans l'un et l'autre cas, nous n'avons jamais enregistré de résultats positifs.

PRÉPARATION DU DIMETHYLAMIDOCHLOROPHOSPHITE D'ÉTHYLE 45

Dans un ballon de 1 litre à trois tubulures, surmonté d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome, d'un agitateur et d'une arrivée d'azote, on place, 30 g (0,2 m) de dichlorophosphite d'éthyle 41, en solution dans 200 cc d'éther anhydre.

On refroidit le mélange à 0°, et en agitant, on additionne 200 cc d'une solution étherée contenant 18 g (0,4 m) de diméthylamine. Un abondant précipité de chlorhydrate se forme. Après l'addition, on laisse revenir à température ambiante en continuant l'agitation. On sépare ensuite par filtration le précipité de chlorhydrate. L'éther est chassé au bain d'eau et le produit distillé sous azote.

Rendement = 62 %

Eb₇₆₀ = 105°

I.R. : ν (P-Cl) : 474 cm⁻¹

ν (P)-O-C et (P)NC : 1183 FF, 1090 (F), 1033 (FF)
970 (FF), 930 (FF) cm⁻¹

ν P-O-(C) et P N(C) : 750 (F) 690 (F) et 660 (F) cm⁻¹

ESSAI DE PRÉPARATION DU PRODUIT 46

Cette préparation a été conduite de la même façon et avec les mêmes modifications que dans le cas des essais de synthèse des produits 43 et 44.

Le résidu que l'on obtient n'est pas le produit.

PRÉPARATION DU DIMÈRE 47

(selon H. REINHARDT, D. BIANCHI, D. MOLLE (52))

A une solution étherée de bromure de méthylmagnésium préparée à partir de 97 g de magnésium et de 1500 cc d'éther anhydre, refroidie à 0°, on ajoute lentement, goutte à goutte

208 g de sulfochlorure de phosphore. Après un reflux de 3 heures, on hydrolyse avec de la glace pilée et une solution aqueuse d'acide sulfurique à 10 %. Le dimère, insoluble dans l'eau et l'éther, est filtré sur un verre fritté de porosité n°3. Lavé à l'eau, puis à l'alcool éthylique, il est recristallisé dans un mélange toluène-éthanol (3/1). Il recristallise sous forme de prismes.

F = 226-227°

R = 85 %

Analyse : $C_4H_{11}P_2S_2$	Calc. %	C	25,8	H	6,44
	Tr.		25,6		6,30

PREPARATION DE L'ACIDE DIMETHYLPHOSPHINIQUE 48

Dans une suspension de 75 g de dimère 47 dans 250 cc de tétrachlorure de carbone, on ajoute, en agitant, sous un léger reflux, 120 cc d'eau oxygénée à 35 %.

On laisse ensuite le mélange au repos pendant 1h30. Le soufre qui a précipité est filtré. La couche aqueuse est décantée et l'eau est chassée sous vide. Le résidu qui est l'acide 48 est recristallisé dans le benzène.

R = 90 %

F = 92°

Analyse : $C_2H_7O_2P$	Calc. %	C	25,53	H	7,44
	Tr.		25,00		7,3

Remarque :

L'acide 48, est soluble dans l'eau, mais dans le cas de cette préparation, son extraction ne présente pas de difficulté, car la phase aqueuse ne contient que de l'eau et cet acide 48, et pas des sels minéraux comme c'était le cas pour les acides 8, 9, 10 et 11.

Cette remarque est valable également pour l'acide 50.

PREPARATION DU DIMERE 49

A une solution étherée de bromure d'éthylmagnésium préparée à partir de 12 g (0,5 atg) de magnésium, de 60 g (0,55 m) de bromure d'éthyle et de 300 cc d'éther anhydre, on ajoute en agitant, 67 g (0,45 m) de dichlorure de méthane thiophosphonyle en solution dans 200 cc d'éther anhydre.

Cette opération est conduite en refroidissant le ballon réactionnel aux environs de 10°. La couleur du mélange passe du noir au beige. Après l'addition, le mélange est chauffé au reflux pendant 1 heure. On laisse ensuite revenir à la température ambiante avant d'hydrolyser le complexe avec une solution d'acide sulfurique à 10 %. En fin d'opération, le précipité qui s'est formé est séparé par filtration sur un verre fritté de porosité n°2. La phase étherée est concentrée au bain d'eau car elle contient une petite quantité de dimère solubilisé. Les cristaux sont lavés à l'alcool et recristallisés dans un mélange acétone-eau (1 : 1).

Rendement = 40%

F = 103-104°

Analyse : $C_6H_{16}P_2S_2$:	Calc.	C %	33,6	H %	7,47
	tr.		33,0		7,36

Préparation de l'acide méthyléthyl phosphinique 50

Même mode opératoire que pour l'acide 48

Rendement : 82 %

$Eb_{0,1} = 120^\circ$

Obtention des chlorures d'acides phosphiniques

oooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooo

Dans un ballon de 500 cc à trois tubulures, équipé de l'appareillage conventionnel et d'une arrivée d'azote, on place 0,5 mole d'acide phosphinique dissoute dans 200 cc de benzène anhydre. On ajoute ensuite goutte à goutte, mais assez rapidement, 0,6 mole de chlorure de thionyle redistillé sur soufre.

La réaction est légèrement exothermique, mais il est inutile de refroidir.

Quand l'addition est terminée, on porte le mélange réactionnel au reflux du benzène pendant 3 heures environ. Un abondant dégagement se produit (SO_2 , ClH). Au bout de ce temps-là, sans laisser refroidir, transvaser dans un claisen. Chasser le solvant et distiller sous vide et sous atmosphère d'azote.

Remarques :

1° - Le rendement de l'opération est directement lié au temps de reflux. Le reflux doit être modéré et de durée telle que le liquide ne devienne pas trop foncé. Nous avons remarqué, à plusieurs reprises, que l'obtention d'une teinte beaucoup plus sombre entraînait une diminution de rendement.

2° - La distillation doit être conduite rapidement pour éviter la formation excessive de goudrons.

Obtention du dérivé caractéristique correspondant

Dans un ballon de 250 cc à trois tubulures contenant 0,01 mole de chlorure d'acide dissoute dans 100 cc de benzène, on additionne goutte à goutte, en agitant, une solution constituée par 0,02 mole de phénylhydrazine fraîchement distillée et par 50 cc de benzène. Le solvant utilisé doit être anhydre. Dès le début de l'addition, on observe la formation d'un abondant précipité de chlorhydrate de phénylhydrazine. La réaction est légèrement exothermique, mais il n'est pas nécessaire de refroidir. Quand l'addition est terminée, le mélange réactionnel est porté au reflux pendant une durée de 2 heures.

Après refroidissement, on filtre sur un verre fritté de porosité n° 2. Le filtrat est lavé à l'eau (2 x 50 cc), ensuite à l'acide chlorhydrique 10 % (2 x 10 cc), enfin à l'eau (2 x 50 cc). Après avoir séché sur sulfate de sodium anhydre, le benzène est chassé. Le résidu est recristallisé dans un mélange benzène-éther de pétrole.

CHLORURE de l'acide DICYCLOHEXYLPHOSPHINIQUE 54

Rendement : 80 %

F = 108°

Analyse : $C_{12}H_{22}ClOP$	Calc.	C %	57,90	H %	8,91
			57,96		8,90

I.R. : $\sqrt{(P=C)}$: 1227 cm^{-1}
 $\sqrt{(P-Cl)}$: 556-527 cm^{-1}

CHLORURE de l'acide DIPHENYLPHOSPHINIQUE 55

Rendement : 65 %

$Eb_1 = 200^\circ$

Dérivé caractéristique : $F = 154^\circ$

Analyse : $C_{18}H_{17}N_2OP$	Calc.	C %	70,01	H %	5,5
			67,96		5,54

CHLORURE de l'acide PHENYLMETHYLPHOSPHINIQUE 56

Rendement : 65 %

$Eb_{15} = 162^\circ - 164^\circ$

I.R. : $\nu(P=O)$: 1235 cm^{-1}
 $\nu(P-Cl)$: $556-527\text{ cm}^{-1}$
 $\nu(CH_3-P)$: $1305\text{ et }887\text{ cm}^{-1}$

Dérivé caractéristique : $F = 139-140^\circ$

Analyse : $C_{13}H_{15}N_2OP$	Calc.	C %	63,50	H %	6,10
			63,20		6,18

CHLORURE de l'ACIDE PHENYLETHYLPHOSPHINIQUE 57

Rendement : 68 %

$Eb_1 = 121^\circ$

I.R. : $\nu(P=O)$: $1245-1220\text{ cm}^{-1}$

CHLORURE de l'acide METHYLBUTYLPHOSPHINIQUE 58

Rendement : 85 %

$Eb_{13} = 150^{\circ}$

I.R. $\nu(P=O)$: 1236 cm^{-1}
 $\nu(P-Cl)$: 519-489 cm^{-1}
 $\nu(CH_3-P)$: 1299 et 870-900 cm^{-1}

CHLORURE de l'acide ETHYLISOPROPYLPHOSPHINIQUE 59

Rendement : 52 %

$Eb_3 = 91^{\circ}$

I.R. : $\nu(P=O)$: 1220 cm^{-1}

CHLORURE de l'acide ETHYLPROPYLPHOSPHINIQUE 60

Rendement : 60 %

$Eb_{15} = 103^{\circ}$

I.R. : $\nu(P=O)$: 1248 - 1219 cm^{-1}

Dérivé caractéristique : F = 106°

Analyse : $C_{11}H_{19}N_2OP$	Calc.	C %	58,40	H %	8,40
			57,00		8,0

CHLORURE de l'acide ETHYLBUTYLPHOSPHINIQUE 39

Rendement : 70 %

$Eb_{20} = 130^{\circ}$

I.R. : $\nu(P=O)$: 1271-1243-1221 cm^{-1}
 $\nu(P-Cl)$: 519 cm^{-1}

Obtention des chlorures d'acides thiophosphiniques

oooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooo

Dans un ballon de 250 cc surmonté d'un réfrigérant, d'un agitateur et d'une entrée d'azote, on place 0,2 mole de chlorure d'acide phosphinique et 0,25 mole de pentasulfure de phosphore. Cette réaction se fait sans solvant. On agite et on porte le mélange réactionnel à la température de 160-170° pendant une durée de 4 heures. L'ensemble devient noir et, après refroidissement, se solidifie. On reprend la masse solide par 100 cc de benzène anhydre et, pour faciliter la dissolution, il est nécessaire de chauffer légèrement le ballon. On remarque alors que tout ne se dissout pas. En effet, restent en suspension le pentasulfure qui est en excès et l'anhydride phosphorique qui s'est formé au cours de la réaction. On filtre cette solution sur un verre fritté de porosité n°3. Le solvant chassé, le produit distille.

Remarque :

La première distillation doit être conduite rapidement pour éviter la formation de goudrons.

Obtention du dérivé caractéristique correspondant

Le mode opératoire est le même que dans le cas de l'obtention du dérivé caractéristique d'un chlorure d'acide.

Seules deux modifications interviennent :

- le benzène est remplacé par le toluène
- la durée du reflux est portée à trois heures

En appliquant cette préparation, nous avons synthétisé les thiochlorures indiqués ci-dessous.

CHLORURE de l'acide DICYCLOHEXYLTHIOPHOSPHINIQUE 61

Rendement : 85 %

F = 95°

I.R. : $\nu(\text{P}=\text{S})$: 653 cm^{-1}
 $\nu(\text{P}-\text{Cl})$: $513-482 \text{ cm}^{-1}$

Analyse : $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{ClPS}$	Calc.	C %	54,40	H %	8,60
	Tr.		54,49		8,52

CHLORURE de l'acide DIPHENYLTHIOPHOSPHINIQUE 62

Rendement : 80 %

$\text{Eb}_{0,05} = 200^\circ$

Dérivé caractéristique : F = 126°

Analyse : $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{PS}$	Calc.	C %	66,70	H %	5,92	N %	8,65
	Tr.		66,61		5,92		8,73

CHLORURE de l'acide PHENYLMETHYLTHIOPHOSPHINIQUE 63

Rendement : 75 %

$\text{Eb}_{15} = 140^\circ$

I.R. : $\nu(\text{P}=\text{S})$: 637 cm^{-1}
 $\nu(\text{P}-\text{Cl})$: $488-465 \text{ cm}^{-1}$
 $\nu(\text{CH}_3-\text{P})$: 1308 et 889-878 cm^{-1}

Dérivé caractéristique : F = 97°

Analyse : $C_{13}H_{15}N_2PS$	Calc.	C %	59,50	H %	5,72	N%	10,69
	tr.		59,10		5,99		10,93

CHLORURE de l'acide METHYLEUTYLTHIOLHOSPHINIQUE 64

Rendement : 80 %

Eb₅ = 87°

I.R. $\sqrt{(P=S)}$: 634-621 cm^{-1}
 $\sqrt{(P-Cl)}$: 484 cm^{-1}
 $\sqrt{(CH_3-P)}$: 1289 et 910-880 cm^{-1}

Dérivé caractéristique : F = 73°

Analyse : $C_{11}H_{19}N_2PS$	Calc.	C %	54,50	H %	7,85	N %	11,57
	Tr.		54,48		7,76		11,74

PREPARATION DE L'ACIDE DICYCLOHEXYLTHIOPHOSPHINEUX 65

Dans un ballon de 250 cc à trois tubulures (agitateur, réfrigérant, arrivée d'azote), on introduit successivement 5,7 g (1/40 m) d'acide dicyclohexylphosphineux 1 et 5,5 g (1/40 m) de pentasulfure de phosphore. L'opération se fait sans solvant. On porte le tout à la température de 160° pendant une durée de 3 heures. On laisse ensuite revenir à la température ambiante, et on ajoute alors 100 cc de benzène anhydre dans lequel se dissout le produit 65. On filtre sur un verre fritté de porosité n° 3. On chasse le benzène. Le produit est recristallisé dans un mélange benzène-éther de pétrole.

Rendement : 75 %

F = 104°

Analyse : C ₁₂ H ₂₃ PS	Calc.	C %	62,61	H %	10,00
	Tr.		62,40		9,94

Préparation des phosphinates de méthyle
oooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooo

Dans un ballon de 500 cc à trois tubulures (agitateur - ampoule à brome - réfrigérant - arrivée d'azote), on prépare une solution de méthylate de sodium à partir de 1 g de sodium et 100 cc d'alcool méthylique anhydre. L'excès d'alcool est chassé sous vide en chauffant légèrement (éviter que l'acoolate devienne brun). Reprendre ensuite par 100 cc de benzène anhydre et agiter pour réaliser une suspension.

A cela, en faisant arriver un courant d'azote, ajouter 0,04 mole de chlorure d'acide phosphinique diluée dans 50 cc de benzène anhydre. L'addition, conduite goutte à goutte, est légèrement exothermique et, pour cela, on refroidit avec un bain d'eau à la température ambiante. On voit apparaître un fin précipité blanc de chlorure de sodium. Cette opération terminée, porter au reflux pendant 2 heures ; laisser refroidir et décantier le chlorure de sodium. Filtrer sur un verre fritté de porosité N° 3. Chasser le solvant et distiller le produit.

Remarques :

- Parfois la séparation du chlorure de sodium, par filtration sur un verre fritté de porosité n° 3, est très longue ; un verre fritté de porosité n° 2 ne retient pas le précipité. On peut alors, avant de filtrer, laver la solution avec quelques cc d'eau, pour éliminer facilement le précipité. Quoi qu'il en soit une quantité minimale d'eau est à utiliser, car ces esters sont légèrement solubles dans l'eau, surtout quand ces derniers portent des radicaux organiques à faible condensation en carbone.

- Les esters 30 et 37, qui sont des esters éthyliques, sont obtenus par réaction d'isomérisation de Michaelis-Arbusov, mais ont été synthétisés également en appliquant la même méthode décrite ci-avant.

Préparation du PHENYLMETHYLPHOSPHINATE DE METHYLE 28

Rendement : 82 %

$Eb_{20} = 155^{\circ}$

I.R. : $\sqrt{(P=O)}$: 1239 cm^{-1}
 $\sqrt{(P-O-C)}$: 1045 cm^{-1}
 $\sqrt{(CH_3-P)}$: 1036 et 898-883 cm^{-1}

Préparation du PHENYLETHYLPHOSPHINATE D'ETHYLE 30

Rendement : 80 %

$Eb_{15} = 170^{\circ}$

I.R. : $\sqrt{(P=O)}$: 1240-1219 cm^{-1}
 $\sqrt{(P-O-C)}$: 1045-1025 cm^{-1}

Préparation de l'ETHYBUTYLPHOSPHINATE D'ETHYLE 37

Rendement : 78 %

$Eb_{20} = 121^{\circ}$

I.R. : $\sqrt{(P=O)}$: 1205-1240 cm^{-1}
 $\sqrt{(P-O-C)}$: 1160-1035 cm^{-1}

Préparation du PHENYLETHYLPHOSPHINATE DE METHYLE 66

Rendement : 75 %

Eb₅ = 115°

I.R. : $\sqrt{(P=O)}$: 1240-1217 cm⁻¹
 $\sqrt{(P-O-C)}$: 1030 cm⁻¹

Préparation du METHYLBUTYLPHOSPHINATE DE METHYLE 67

Rendement : 75 %

Eb₂ = 80°

I.R. : $\sqrt{(P=O)}$: 1230 cm⁻¹
 $\sqrt{(P-O-C)}$: 1040 cm⁻¹
 $\sqrt{(CH_3-P)}$: 1300 et 873-910 cm⁻¹

Préparation du DICYCLOHEXYLPHOSPHINATE DE METHYLE 68

Rendement : 70 %

F = 56°

Analyse : C ₁₃ H ₂₅ O ₂ P :	Calc.	C %	63,9	H %	10,2
	Tr.		63,95		10,35

I.R. : $\sqrt{(P=O)}$: 1214-1186 cm⁻¹
 $\sqrt{(P-O-C)}$: 1030 cm⁻¹

Rendement : 65 %

$Eb_2 = 160^\circ$

Préparation des thiophosphinates de méthyle

oooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooo

Dans un ballon de 500 cc à trois tubulures (agitateur - ampoule à brome - réfrigérant - arrivée d'azote) on prépare une solution de méthylate de sodium à partir de 1 g de sodium et 100 cc d'alcool méthylique anhydre. L'excès d'alcool est chassé sous vide en chauffant légèrement (éviter que l'alcoolate devienne brun). Reprendre ensuite par 100 cc de toluène anhydre et agiter pour réaliser une suspension.

A cela, en faisant arriver un courant d'azote, ajouter 0,04 mole de chlorure d'acide thiophosphinique diluée dans 50 cc de toluène anhydre. L'addition, conduite goutte à goutte, est très faiblement exothermique et l'on ne refroidit pas. On voit apparaître, en fin d'addition, un très léger précipité blanc de chlorure de sodium. Cette opération terminée, on porte au reflux pendant 3 heures : on laisse ensuite refroidir et décanner le chlorure de sodium. Filtrer sur un verre fritté de porosité n° 3. Chasser le solvant et distiller le produit.

Préparation du PHENYLMETHYLTHIOPHOSPHINATE DE METHYLE 70

Rendement : 65 %

Eb₅ = 108°

I.R. - $\nu(\text{P}=\text{S})$: 609 cm⁻¹
 $\nu(\text{P}-\text{O}-\text{C})$: 1031 cm⁻¹
 $\nu(\text{CH}_3-\text{P})$: 1309-1294 et 890-880 cm⁻¹

Préparation du METHYLBUTYLTHIOPHOSPHINATE DE METHYLE 71

Rendement : 76 %

Eb₃ = 95°

I.R. - $\nu(\text{P}=\text{S})$: 593 cm⁻¹
 $\nu(\text{P}-\text{O}-\text{C})$: 1040 cm⁻¹
 $\nu(\text{CH}_3-\text{P})$: 1292 et 906 - 894 cm⁻¹

Préparation du DICYCLOHEXYLTHIOPHOSPHINATE DE METHYLE 72

Rendement : 65 %

F = 39°

Analyse : C ₁₃ H ₂₅ OPS	Calc.	C %	60,0	H %	9,54
	Tr.		59,7		9,66

I.R. - $\nu(\text{P}=\text{S})$: 625 cm⁻¹
 $\nu(\text{P}-\text{O}-\text{C})$: 1028 cm⁻¹

Préparation du DIPHENYLTHIOPHOSPHINATE DE METHYLE 73

Rendement : 55 %

$n_D^{20} = 1,477$

Analyse : $C_{13}H_{13}OPS$	Calc.	C %	62,70	H %	5,25
	Tr.		62,63		5,42

Préparation du METHYLTHIOLATE DE SODIUM 74

Première méthode

Dans un ballon de 500 cc à trois tubulures, équipé d'un agitateur, d'un réfrigérant et d'une entrée de méthylmercaptan, on introduit 1 g de sodium en fil et 100 cc de benzène anhydre. On établit dans le réfrigérant une circulation de saumure pour retenir le méthylmercaptan (Eb : 5°9) que l'on fait barboter, sans agiter, dans le benzène. La réaction est assez longue à démarrer. Il est nécessaire de porter le ballon à la température de 40-50°. Lorsque tout le sodium a disparu, on porte au reflux pendant 1 heure environ. On chasse le solvant et on récupère ainsi le méthylthiolate de sodium que l'on utilise immédiatement.

Deuxième méthode

Dans un appareillage identique à celui de ci-dessus, on fait barboter le méthylmercaptan pendant deux heures, dans une solution de méthylate de sodium, préparée à partir de 1 g de sodium et 100 cc de méthanol anhydre. Il se produit une réaction d'échange qui est exothermique. On chasse ensuite l'alcool méthylique et on récupère ainsi le méthylthiolate de sodium que l'on utilise immédiatement.

Préparation du METHYLBUTYLTHIOLOPHOSPHINATE DE METHYLE 75

Au méthylthiolate de sodium préparé précédemment, et repris par 50 cc de benzène anhydre, on ajoute, en agitant, 9 g (0,04m) de chlorure de l'acide méthylbutylphosphinique 58 dissous dans 50 cc de benzène anhydre. L'addition est conduite lentement, mais on ne doit pas refroidir le ballon. On porte ensuite au reflux pendant 3 heures. On laisse revenir à la température ambiante. Le chlorure de sodium est filtré, le filtrat est lavé avec 10 cc d'eau, puis séché sur sulfate de sodium anhydre. Le solvant évaporé, le produit distille.

Rendement : 45 %

E_{b5} = 114-115°

I.R. : $\nu(\text{P=O})$: 1192 cm^{-1}
 $\nu(\text{P-S-C})$: 491 cm^{-1}
 $\nu(\text{CH}_3\text{-P})$: 1288 et 898-862 cm^{-1}

Préparation du METHYLBUTYLTHIOLOPHOSPHINATE DE METHYLE 76

Préparation analogue à celle du produit précédent, seules deux modifications interviennent :

- le toluène est utilisé comme solvant.
- le temps de reflux est porté à 4 heures.

Rendement : 35 %

E_{b3} : 110°

I.R. : $\nu(\text{P=S})$: 608 cm^{-1}
 $\nu(\text{P-S-C})$: 491 cm^{-1}
 $\nu(\text{CH}_3\text{-P})$: 1288 et 900-870 cm^{-1}

Préparation du DICYCLOHEXYLTIONOTHIOPHOSPHINATE DE METHYLE 77

Préparation entièrement analogue à celle du produit 76

Rendement : 60 %

F = 70° (éther de pétrole-benzène)

Analyse : $C_{13}H_{25}PS_2$	Calc.	C %	56,5	H %	9,05
	Tr.		56,7		9,06

I.R. - $\sqrt{(P=S)}$: 640 cm^{-1}
 $\sqrt{(P-S-C)}$: 516 cm^{-1}

Préparation du DICYCLOHEXYLTHIOPYROPHOSPHINATE 80

Dans un ballon de 250 cc à trois tubulures contenant 5 g (0,02 m) de chlorure de l'acide dicyclohexylphosphinique 54 en solution dans 100 cc de benzène et 1,5 g (0,02 m) de pyridine anhydre, on fait barboter, pendant 2 heures, un courant d'hydrogène sulfuré, séché sur chlorure d'aluminium. La réaction est faiblement exothermique. Il se produit un léger précipité de chlorhydrate de pyridine. Ensuite, on porte au reflux pendant 1 heure et on laisse refroidir. On filtre le précipité ; le filtrat est lavé avec 50 cc d'eau, puis le benzène chassé. Le résidu est recristallisé dans le benzène.

Rendement : 40 %

F = 142°

Analyse : $C_{24}H_{44}O_2P_2S$	Calc.	C %	62,7	H %	9,7
	Tr.		62,55		9,91

Préparation de l'acide DICYCLOHEXYLTHIONOPHOSPHINIQUE 81

Dans un ballon de 250 cc surmonté d'un réfrigérant, on place 5,3 g (0,02 m) de chlorure de l'acide dicyclohexylthiophosphinique 61 dissous dans 50 cc de benzène, 100 cc d'eau et 1,5 g (0,02 m) de pyridine. On porte au reflux pendant 3 heures. On décante et la phase aqueuse, relarguée avec le chlorure de sodium, est extraite au benzène.

Les fractions organiques sont réunies, séchées sur sulfate de sodium anhydre et concentrées jusqu'à obtention d'un résidu solide, qui est recristallisé dans un mélange benzène-éther de pétrole.

Rendement : 50 %

F = 126°

Analyse : $C_{12}H_{23}OPS$	Calc.	C%	58,2	H %	9,35
	Tr.		58,09		9,34

I.R. : $\sqrt{(P = S)}$: 622 cm^{-1}
 $\sqrt{(P - OH)}$: 3100 - 3200 cm^{-1}

Préparation de l'acide DIPHENYLTHIONOPHOSPHINIQUE 82

1° - A partir du chlorure de l'acide diphenylthionophosphinique 62

Dans un ballon de 250 cc à trois tubulures, on introduit 2,5 g (0,01 m) de produit 62 et 100 cc de benzène. On ajoute alors, goutte à goutte, 15 cc d'une solution aqueuse de soude

à 10 %. On agite en chauffant à 60-70° pendant 1 heure. On laisse ensuite refroidir. L'ensemble est repris par une solution d'acide chlorhydrique 10 % jusqu'à obtention d'un pH acide. Pendant cette opération, il est nécessaire de refroidir aux environs de 0°. On décante et la phase aqueuse est extraite par du benzène. La fraction organique est séchée sur sulfate de sodium anhydre. Une fois le solvant évaporé, le résidu solide est recristallisé dans un mélange éther de pétrole-benzène.

Rendement : 65 %

F = 137°

Analyse : $C_{12}H_{11}OPS$	Calc.	C %	61,5	H %	4,7
	Tr.		61,33		4,75

2° A partir du chlorure de l'acide diphénylphosphinique 55

Dans un ballon de 250 cc à trois tubulures, on introduit 2,3 g (0,01 m) de produit 55 en solution dans 100 cc de benzène. On ajoute ensuite 1 g (0,02 m) de sulfure acide de sodium (°). On porte au reflux pendant 3 heures et, après refroidissement, on ajoute une solution d'acide chlorhydrique à 10 % jusqu'à obtention d'un pH acide. La couche organique décantée, la phase aqueuse est extraite au benzène. Les fractions organiques sont jointes et séchées sur sulfate de sodium, puis concentrées. Le résidu est recristallisé dans un mélange éther de pétrole-benzène.

Rendement = 52 %

F = 136-137°

Analyse : $C_{12}H_{11}OPS$	Calc.	C %	61,5	H %	4,7
	Tr.		60,9		4,6

(°) Préparation du sulfure acide de sodium

Selon G. GRAUER :

Handbook of preparative Inorganic Chemistry

Vol. I p. 357

Seconde Edition.

Dans un ballon de 1 litre à trois tubulures, on fait l'éthylate de sodium à partir de 2 g de sodium et 20 cc d'alcool éthylique anhydre. On porte ensuite le volume à 400 cc par addition d'éthanol. On obtient ainsi une solution limpide. On fait ensuite barboter un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à saturation. Il apparaît alors un précipité blanc cristallin (parfois vert pâle). On filtre rapidement. Le filtrat est repris par 50cc d'éther anhydre pour faire précipiter le sulfure acide qui était en solution. On redissout alors le sulfure dans l'alcool éthylique anhydre et le reprécipite ensuite par addition d'éther anhydre. On filtre et on sèche. Le produit est conservé à l'abri de l'humidité.

Préparation des AMIDOPHOSPHINATES

Dans un ballon de 250 cc à trois tubulures, on place 0,03 mole de chlorure d'acide phosphinique dissoute dans 50 cc de benzène. Par l'ampoule à brome, on ajoute, goutte à goutte, 0,06 mole d'amine secondaire diluée dans 25 cc de benzène.

L'addition est lente et la réaction peu exothermique. Il se forme un précipité. On porte ensuite au reflux pendant 3 heures. On filtre et le filtrat est lavé à l'eau. La fraction organique est séchée sur sulfate de sodium anhydre. Le solvant est chassé.

Obtention du METHYLBUTYLAMIDOPHOSPHINATE DE DIETHYLAMINE 83

Rendement : 70 %

Eb₃ = 145°

I.R. - $\sqrt{(P=O)}$ 1205 cm⁻¹
 $\sqrt{(CH_3-P)}$ 1290 cm⁻¹

Obtention du METHYLBUTYLAMIDOPHOSPHINATE DE PYRROLIDINE 84

Rendement : 72 %

Eb₃ = 118-120°

I.R. $\sqrt{(P=O)}$: 1230 cm⁻¹
 $\sqrt{(CH_3-P)}$: 1298 cm⁻¹

Obtention du DICYCLOHEXYLAMIDOPHOSPHINATE DE PYRROLIDINE 85

Rendement : 83 %

F = 118°

Analyse : C ₁₆ H ₃₀ NO ₂ P	Calc.	C %	67,85	H %	10,60
	Tr.		67,46		10,49

I.R. $\sqrt{(P=O)}$: 1202-1170 cm⁻¹

Obtention du DIPHENYLAMIDO PHOSPHINATE DE PYRROLIDINE 86

Rendement : 80 %

F = 79 °

Analyse : $C_{16}H_{18}NOP$	Calc.	C %	70,84	H %	6,04	N% ~~7~~ 5,16
	Tr.		69,05		6,91	5,20

Préparation des AMIDOTHIOPHOSPHINATES

Analogue à celle des amidophosphinates. Seules deux modifications sont nécessaires pour obtenir des rendements comparables :

- le toluène remplace le benzène
- la durée du reflux est portée à 4 heures.

Obtention du DICYCLOHEXYLAMIDOTHIOPHOSPHINATE DE PYRROLIDINE 87

Rendement : 75 %

F = 121°

Analyse : $C_{16}H_{30}NPS$	Calc.	C %	64,07	H %	10,00	N% 4,7
	Tr:		64,02		10,00	4,52

I.R. - $\sqrt{(P = S)}$: 636 cm^{-1} .

Obtention du DIPHENYLAMIDOTHIOPHOSPHINATE DE PYRROLIDINE 88

Rendement : 80 %

F = 99°

Analyse : $C_{16}H_{18}NPS$	Calc. %	67,0	H %	6,27	N %	4,87
	Tr.	66,67		6,42		5,1

Préparation du METHYLPHENYLPHOSPHINATE DE CYCLOHEXYLE 89

1° - Par estérification du chlorure d'acide 56

La méthode utilisée est celle que nous avons décrite pour les phosphinates.

Rendement : 50 %

Eb_{0,05} = 128-130°

2° - Par transestérification du méthylphénylphosphinate de méthyle 28

Dans un ballon de 100 cc à deux tubulures, surmonté d'un réfrigérant et d'une arrivée d'azote, on place 8,5 g (0,05m) de produit 28, 8 g (0,08m) de cyclohexanol redistillé et une pastille de sodium. On porte au reflux du cyclohexanol pendant 12 heures, tout en maintenant à l'intérieur du ballon une atmosphère d'azote. On laisse refroidir et on distille sous vide et sous azote. On récupère ainsi deux premières fractions qui sont le cyclohexanol d'une part, et l'ester initial d'autre part. En fin de distillation, on sépare le produit attendu.

Rendement : 37 %

Eb_{0,05} = 130°

B I B L I O G R A P H I E

- (1) - S. AUBERT, Thèse Montpellier, 1960.
- (2) - M. CAYLA, Thèse Montpellier, 1960.
- (3) - J. CHALOM, Thèse Montpellier, 1963.
- (4) - G.M. KOSOLAPOFF, Organo phosphorous compounds, Wiley et Sons, 1950.
- (5) - H. GILMAN et J. VERNON, J; amer. chem. Soc., 1926, 48, 1063.
- (6) R.H. WILLIAMS et L.A. HAMILTON, J. Amer. chem. Soc., 1955, 74, 5418.
- (7) - R.H. WILLIAMS et L.A. HAMILTON, J. amer. chem. soc., 1955, 77, 3411.
- (8) - G.M. KOSOLAPOFF et R.M. WATSON, J. amer. chem. Soc., 1951, 73, 4101.
- (9) - P.C. CROFTS, et G.M. KOSOLAPOFF, J. amer. chem. soc., 1953, 75, 3379.
- (10) - K.A. PETROV, N.K. BLIZNYUK et T.N. LYSENKO, Zhur. Obschei Khim., 1960, 30, 1964.
- (11) - K.A. PETROV et N.K. BLIZNYUK, U.R.S.S. 128.012, C.A., 1961, 57, 1444.
- (12) - T.A. MASTRYUKOVA, A.E. SHIPOV et M.I. KABACHNIK, Zhur. Obschei. Khim., 1959, 29, 1450.
- (13) - M.I. KABACHNIK, T.A. MASTRYUKOVA et T.A. MALENTEVA, Zhur. Obschei. Khim., 1962, 32, 2267.
- (14) - M.I. KABACHNIK, J. Gen. Chem., 1963, 33, 375.
- (15) - R.A. Mc IVOR, G.D. Mc CARTY et G.A. GRANT, Can. J. Chem., 1956, 34, 1819.

- (16) - H. Mc COMBIE, B.C. SAUNDERS et G.J. STACEY, J. Chem. Soc., 1945, 380.
- (17) - HOFMANN, Chem. Ber., 1873, 6, 291, 301-303.
- (18) - DAVIES et JONES, J. Chem. Soc., 1929, 33.
- (19) - G.M. KOSOLAPOFF, Organo phosphorous compounds, p. 107-133.
- (20) - P.C. CROFTS et I.S. FOX, J. Chem. Soc., 1958, 2995.
- (21) - A. HIGGINS, D.W. VOGEL et W.G. CRAIG, J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, 1864.
- (22) - L.R. OCONE, C.W. SCHAUMANN et B.P. BLOCK, C.A., 1963, 59, 2853. AD 262.806.
- (23) - A.M. KINNEAR et E.A. PERREN, J. Chem. soc., 1952, 3437.
- (24) - T.P. DAWSON et K.C. KENNARD, J. Org. Chem., 1957, 22, 1671.
- (25) - P.C. CROFTS et I.S. FOX, J. Chem. Soc., 1958, 2995.
- (26) - Y.A. DYADIN, I.I. YAKOULEV et Z.N. MIRONOVA, Proc. Acad. Sci. U.S.S.R., 1963, 153, 892.
- (27) - D.M. COYNE, W.E. Mc EWEN et C.A. VAN DER VERF, J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, 3061.
- (28) - A.E. ARBUZOV et A.I. RAZUMOV, C.A., 1946, 40, 3411.
- (29) - A.E. ARBUZOV, G. KAMAI, et O.N. BELOROSOVA, C.A., 1947, 41, 105.
- (30) - F.R. GUICHARD, Ber. 1899, 32, 1572.
- (31) - G.M. KOSOLAPOFF, Organo phosphorous compounds, p.42.
- (32) - M.S. KHARASH, E.V. JENSEN et S.W. WEINHOUSE, J. Org. Chem., 1949, 14, 429.
- (33) - I.P. KOMKOV, K.V. KARAVANOV et S.Z. IVIN, J. Chem., 1958, 28, 2992.
- (34) - G.W. PARSCHALL, J. Inorg. Nuclear Chem., 1960, 12, 372, C.A., 1960, 54, 19.244.

- (35) - J.L. FERRON, B.J. PERRY et J.B. REESOR, Nature., 1960, 188, 227.
- (36) - O.Y. OKHLOBYSTIN, et L.I. ZAKHARKIN, Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R., 1958, 1006.
- (37) - R.B. FOX, J. amer. chem. soc. , 1950, 72, 4147.
- (38) - B. BUCHNER et L.D. LOCKHART, J. Amer. chem. soc., 1951, 73, 755.
- (39) - E.L. GEFTER, J. Gen. Chem., 1958, 28, 1398.
- (40) - K.A. PETROV et N.K. BLIZNYUK, USSR., 124.937., C.A., 1960, 54, 11994.
- (41) - R. SCHLIEBS, Gen., 1.098.940, C.A., 1962, 56, 506.
- (42) - M. SANDER, Ber., 1960, 93, 1220.
- (43) - C. CHRISTOL et H. CHRISTOL, J. Chim. Phys., 1965, 62, 246.
- (44) - H.G. COOK, J.D. ILETT et B.C. SAUNDERS, J. Chem. Soc., 1949, 2924.
- (45) - G. KAMAI et E.A. GERASIMOVA, C.A., 1957, 51, 11273.
- (46) - M.I. KABACHNIK et E.N. TSVETKOV, C.A., 1958, 52, 8070.
- (47) - A.I. ROZUMOV et B.C. LIORBER, C.A., 1961, 55, 13298.
- (48) - W.J. LEHMANN, J. Mol. Spectr., 1961, 7, 261.
- (49) - W. STRECKER et C.H. GROSSMANN, Ber., 1916, 49, 63.
- (50) - M.I. KABACHNIK et E.S. SHEPELEVA, Izvest. Akad. Nauk. SSSR, 1949, 1, 56, C.A.; 1949, 43, 5739.
- (51) - G.M. KOSOLAPOFF et R.M. WATSON, J. amer. chem. Soc., 1951, 73, 5466.
- (52) - H. REINHARDT, D. BIANCHI et D. MOLLE, Ber., 1957, 90, 1656.
- (53) - P.J. CHRISTEN, L.M. VAN DER LINDE et F.N. HOOGE, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas., 1959, 78, 161.

- (54) - J. GOUBEAU, H. REINHARDT et D. BIANCHI, Z. Phys. Chem. Nem. Folge, 1957, 12, 387.
- (55) - W. KUCHEN, K. STROLENBERG et H. BUCHWALD, Ber., 1962, 95, 1703.
- (56) - K.A. POLLART et I.J. HARWOOD, J. Org. Chem., 1962, 27, 4444.
- (57) - R. COELLN, Ger., 1.054.453, C.A., 1961, 55, 6375.
- (58) - R. COELLN et G. SCHRADER, Ger., 1.056.606., C.A., 1962, 56, 11621.
- (59) - R. COELLN et G. SCHRADER, Ger., 1.138.771, C.A., 1963, 58, 12.601.
- (60) - L. MATER, Angew. Chem., 1959, 71, 575.
- (61) L. MATER, U.S., 3.075.017, C.A., 1963, 58, 13.995.
- (62) - T.A. MASTRYUKOVA, A.E. SHIPOV et M.I. KABACHNIK, Zhur. Obschei. Khim, 1961, 31, 507.
- (63) - B.B. HUNDT et B.C. SAUNDERS, J. Chem. Soc., 1957, 2413.
- (64) - M.I. KABACHNIK, et E.N. TSVETKOV, Bull. Acad. Sci. USSR., 1963, 1120.
- (65) - G.S. GIBSON et J.D.A. JOHNSON, J. Chem. Soc., 1928, 92.
- (66) - G.M. KOSOLAPOFF, Organo phosphorous compounds, p. 61.
- (67) - M. GREEN et R.F. HUDSON, J. Chem. Soc., 1958, 3129.
- (68) - A.I. RAZUMOV, C.A. MUKACHEVA et I.V. ZAIKONNIKOVA, Zhur. Obschei. Khim., 1957, 27, 754.
- (69) - G.M. KOSOLAPOFF et R.M. WATSON, J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 4101.
- (70) - M. KUCHER, C.A., 1963, 59, 15.305.
- (71) - M. GREEN et R.F. HUDSON, Proc. Chem. Chem. Soc., 1962, 307, C.A., 1963, 58, 2339.

- (72) - F. GUICHARD, Ber., 1899, 32, 1572.
- (73) - B. GOTTLIEB, J. Amer. Chem. Soc., 1932, 54, 748.
- (74) - H. KOHLER, Ber., 1880, 13, 463.
- (75) - M.I. KABACHNIK et N.N. GODOVNIKOV, Proc. Acad. Sci. USSR., 1956, 110, 549.
- (76) - T.A. MASTRYUKOVA, A.E. SHIPOV et M.I. KABACHNIK, J. Gen. Chem., 1959, 29, 1424.
- (77) - L.L. BURGER, J. Phys. Chem., 1958, 62, 590.
- (78) - J. MICHALSKI et A. SKOWRONSKA, C.A., 1961, 55, 19842.
- (79) - R.F. HUDSON et L. KEAY, J. Chem. Soc., 1956, 2463.
- (80) - R.F. HUDSON et L. KEAY, J. Chem. Soc., 1960, 1859.
-

CONCLUSION

oooooooooooo

Ce travail avait pour but l'étude préliminaire de la réactivité des composés chlorophosphiniques et chlorothiophosphiniques. Pour cela nous avons dû synthétiser les acides phosphiniques correspondants : $R \ R' \ P(O)OH$.

Dans la première partie, nous exposons différentes voies d'accès à ces acides, symétriques ou dissymétriques, à faible ou moins faible condensation en carbone.

De nombreuses méthodes existent, mais beaucoup sont d'une généralisation incertaine ou d'une utilisation délicate. De plus, la plupart de ces méthodes de synthèse sont destinées à l'obtention d'acides phosphiniques lourds et symétriques et, de ce fait, nous intéressaient à un degré moindre.

Nous avons donc orienté notre choix vers des méthodes rapides, efficaces et utilisant les moyens techniques usuels. Une sélection rigoureuse, guidée par les critères que nous venons de mettre en évidence, nous a permis d'adopter six méthodes différentes. Cinq d'entre elles ont pour point de départ un réactif de Grignard opposé respectivement à :

- un phosphite secondaire $(RO)_2POH$: méthode A
- l'oxychlorure de phosphore : méthode B
- un dichlorure d'alcane phosphonyle $R-P(O)Cl_2$: Méthode C

- un trialkoylphosphite $(RO)_3P$: méthode E
- le sulfochlorure de phosphore : méthode F

Quant à la sixième méthode (méthode D), elle utilise, à l'origine, une réaction de Friedel et Craft faisant intervenir le trichlorure de phosphore



Dans la deuxième partie, nous avons d'abord donné la synthèse des chlorures d'acides phosphiniques $R R' P(O)Cl$ et thiophosphiniques $R R' P(S)Cl$, utilisant pour cela le chlorure de thionyle comme agent chlorant. Ces composés ont été élaborés à partir des acides phosphiniques correspondants dont nous venons d'indiquer brièvement les différents modes d'obtention.

Les chlorures d'acides précédents, en présence de réactifs nucléophiles tels que les ions hydroxyles, les alcoolates, les thiolates et les amines, nous ont permis de vérifier que la réactivité de ces molécules dépendait des différents groupements greffés sur l'atome de phosphore, ces derniers modifiant l'environnement électronique de cet atome, en lui conférant une charge plus ou moins électropositive.

Nous avons envisagé l'étude de la réactivité sous deux aspects :

- d'une part, l'influence des groupements liés à l'atome de phosphore. Si les groupements alcoyles n'ont pratiquement pas d'effet, la substitution d'une liaison $P = O$ par une liaison $P = S$ se traduit par une diminution de réactivité, et cela conformément aux données bibliographiques concernant le plus souvent les dérivés phosphoniques.

- d'autre part, l'influence des groupements entrants. L'utilisation de divers agents nucléophiles nous a permis de montrer que l'ordre de réactivité décroissant obéissait à la séquence suivante :



En outre, une étude infra-rouge, conduite d'abord à des fins de vérification, nous a donné la certitude de la pureté des produits synthétisés au cours des différentes étapes. Mais de plus, et cela est important, la comparaison des données spectrographiques nous a permis de remarquer que les effets inducteurs dûs aux divers groupements liés à l'atome de phosphore n'étaient pas sans influence sur la position des bandes d'absorption des différentes vibrations.

Le fait le plus intéressant est que la position de la bandes d'absorption due au groupement P-Cl, est déplacée vers les faibles fréquences, lorsque l'on passe des chlorophosphinates $R R' P(O)Cl$ aux chlorothiophosphinates $R R' P(S)Cl$, cela étant dû au fait que l'oxygène est plus électronégatif que le soufre.



Enfin une expérience de transestérification, faite sur un seul composé, le phénylméthylphosphinate de méthyle, nous a permis de montrer que l'on pouvait substituer un groupement -OR, en l'occurrence -O-CH₃, par un groupement -OR' plus volumineux. Cela est important, car il est permis de penser que des recherches ultérieures, conduites sur des produits tels que les phosphinates et thiophosphinates, les phosphonates et les thiophosphonates auront pour résultat de développer un aspect différent de la réactivité des composés organophosphorés.

En outre, à la suite de ces réactions de transestérification, il deviendra possible de réaliser une étude de configuration, par l'intermédiaire des composés optiquement actifs.

DEUXIEME THESE

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE DES SCIENCES

CONTRIBUTION RECENTE DES INFRA-ROUGES

A

L'ETUDE DES PHOSPHATES

Vu et permis d'imprimer
MONTPELLIER, le JUIN 1965
Le Recteur de l'Académie
DE MONTPELLIER,

Vu et approuvé
MONTPELLIER, le JUIN 1965
Le Doyen de la Faculté
des Sciences

G. RICHARD

B. CHARLES

